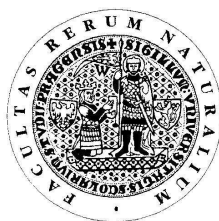


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

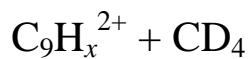
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

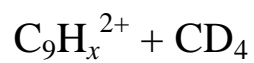


Jana Vachelová

RŮST VYŠŠÍCH UHLOVODÍKŮ V ATMOSFÉŘE TITANU:



The growth of larger hydrocarbons in the ionosphere of Titan:



Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Praha 2011

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitelky Mgr. Jany Roithové, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

PODĚKOVÁNÍ

Úvodem bych ráda poděkovala své školitelce Mgr. Janě Roithové, Ph.D. za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné připomínky k mé práci. Dále bych ráda poděkovala svým rodičům, kteří mi umožnili studovat na vysoké škole a za jejich podporu během celého studia.

ABSTRAKT

Dikationty a vícenásobně nabité ionty jsou předmětem zkoumání z hlediska fyzikálních i chemických procesů zejména v prostředích s extrémně nízkými teplotami a tlakem. Za těchto podmínek, není tvorba vyšších uhlovodíků zatím vysvětlena. Cílem předkládané práce bylo porovnání reaktivit dikationtů tří aromatických izomerů (inden, methylfenylacetylen, fenypropadien) a zjištění jejich závislosti na experimentálních podmínkách. Hlavní experimentální metodou byla hmotnostní spektrometrie. Bylo zjištěno, že reaktivity dikationtů generovaných z indenu, methylfenylacetylenu a fenypropadienu jsou odlišné a závisí na reakčních podmínkách.

Klíčová slova: dikationty, elektronová ionizace, hmotnostní spektrometrie, izomery

ABSTRACT

Dications and multiply charged ions are studied mainly in terms of physical and chemical processes, especially in environments with extremely low temperatures and pressure. Under these conditions the production of higher hydrocarbons is not explained. The aim of this bachelor thesis was a comparison of reactivities of dications derived from three aromatic isomers (indene, methylphenylacetylene and phenylpropadiene) and determination of the dependence of the reactivities on the reaction conditions. The main experimental method was mass spectrometry. It was found that the reactivities of dications generated from indene, methylphenylacetylene and phenylpropadiene are different and depend on the reaction conditions.

Key words: dications, electron ionization, mass spectrometry, isomers

OBSAH

ABSTRAKT	4
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	6
1. ÚVOD	7
1.1. Hmotnostní spektrometrie (MS)	7
1.1.1. MS - Generování iontů	7
1.1.2. MS - Analyzátory	9
1.1.3. MS - Detektory	9
1.2. Dikationty	10
1.2.1. Úvod	10
1.2.2. Titan	10
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
2.1. Cíl bakalářské práce	13
2.2. Podmínky měření	13
2.3. Analyzované látky	14
3.1. Inden	15
3.1.1. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	17
3.1.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	19
3.1.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	20
3.1.4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	21
3.1.5. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	22
3.1.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	23
3.1.7. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	24
3.1.8. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	25
3.2. Methylfenylacetylen	26
3.2.1. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	27
3.2.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	28
3.2.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	29
3.2.4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	29
3.2.5. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	31
3.2.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	32
3.2.7. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	33
3.2.8. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	34
3.3. Fenylpropadien	35
3.3.1. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	36
3.3.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	37
3.3.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	38
3.3.4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	39
3.3.5. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	40
3.3.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	41
3.3.7. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV	42
3.3.8. Reakce $^{13}CC_8H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV	43
3.4. Tabulky	44
3.5. Diskuze	48
4. ZÁVĚR	50
5. SEZNAM LITERATURY	51

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BFR	růstová reakce (bond-forming reaction)
CID	disociace indukovaná srážkou (collision-induced dissociation)
CI	chemická ionizace
CS	separace náboje (charge separation / coulomb explosion)
EI	elektronová ionizace
ET	přenos elektronu (electron transfer)
HT	přenos hydridového aniontu (hydrid transfer)
MS	hmotnostní spektrometrie
O	oktupól
PT	přenos protonu (proton transfer)
Q	kvadrupól

1. ÚVOD

1.1. Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie (MS) je fyzikálně-chemická metoda, která se nejčastěji využívá v analytické chemii. Jedná se o výjimečnou metodu, mezi jejíž přednosti patří zejména vysoká citlivost, velice nízké detekční limity a rychlost. Mezi léty 1995 a 2005 došlo k největšímu rozvoji této metody. Tento pokrok přinesl řadu nových možností, např. zdroje pro ionizaci při atmosférickém tlaku. Všechny tyto aspekty vedly k vývoji nových aplikací, jako příklad můžeme uvést získání spekter velkých nekovalentních komplexů nebo první spektra neporušeného viru. [1]

MS se používá pro stanovení elementárního složení vzorku nebo molekuly. Tato metoda zahrnuje tři hlavní části - generování iontů sledovaných atomů nebo molekul; separaci těchto iontů dle poměru m/z ; měření zastoupení jednotlivých druhů iontů. [1]

1.1.1. MS - Generování iontů

Zařízení určené k ionizaci se nazývá iontový zdroj. V MS se k produkci iontů používá několik způsobů, které jsou závislé na různých faktorech. Z nejdůležitějších lze jmenovat elektronovou ionizaci (EI) a chemickou ionizaci (CI) pro plynné vzorky. Dále pak např. termální ionizaci, jiskrovou ionizaci, desorpci polem, ionizaci polem aj. Nejběžnější je ionizace v plynné fázi, kdy dojde k odpaření látky do vakua. Nezbytnou podmínkou u této metody je dostatečná těkavost ionizované látky. Pro analýzu netěkavých látek se používá ionizace v kondenzované fázi, kde dochází k tvorbě iontů přímo v kapalině nebo pevné látce. Nejběžnější metody jsou elektrosprejová ionizace a MALDI. [2] Energetická náročnost ionizace závisí na typu ionizované látky. Pro většinu organických látek se prahová ionizační energie pohybuje mezi 7–16 eV. [1]

Elektronová ionizace

Elektronová ionizace (EI, dříve označována jako ionizace nárazem elektronu) je ionizační metoda, která byla vynalezena A. J. Dempsterem a později zdokonalena

W. Bleakneym a A. O. Nierem. Tato technika je používána v hmotnostní spektrometrii zejména pro plyny a těkavé organické molekuly.

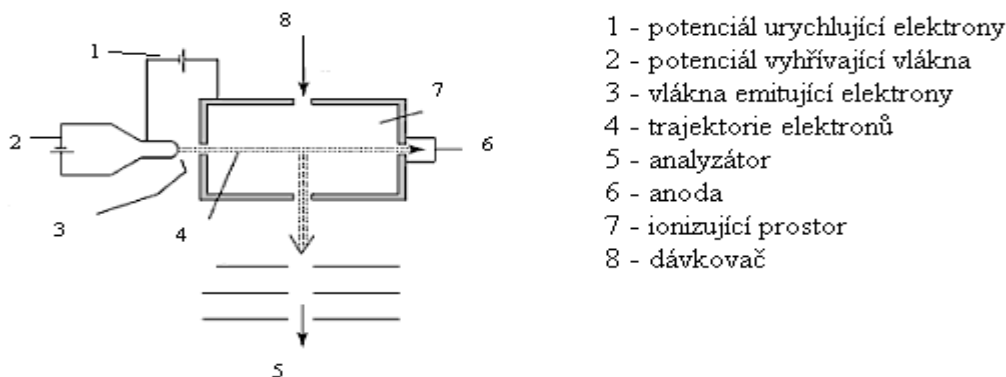


Schéma 1. Náčrt iontového zdroje pro elektronovou ionizaci.

Molekuly vzorku jsou vystaveny účinkům paprsku elektronů, které jsou emitovány z jemného vlákna (např. wolframového) zahříváného stejnosměrným proudem. Elektrony jsou v prostředí mezi vláknem a vstupem do iontového zdroje urychleny na 70 eV. Urychlené elektrony jsou poté soustředěny do paprsku. Molekuly zkoumaného vzorku jsou přivedeny do iontového zdroje ve směru kolmém na elektronový paprsek. Při srážce molekuly s elektronem dojde k vyrazení dalšího elektronu z molekuly a tím k ionizaci. Kation pak směřuje přímo do hmotnostního analyzátoru. Ionizace často vede k tvorbě iontů s vysokou vnitřní energií, což způsobuje následnou fragmentaci iontů (schéma 1.). Fragmentace je závislá na struktuře iontu, a proto na základě jejich detekce a zpracování signálu můžeme získat informace o struktuře analytu. [3] Ionizační účinnost a schopnost štěpení na fragmenty závisí zejména na chemickém složení analytu a na energii elektronů. Při nízkých energiích (cca 20 eV) nedochází mezi molekulami analytu a elektrony k přenosu dostatečného množství energie a tedy ani k fragmentaci. Při energiích kolem 70 eV dochází k přenosu většího množství energie, což způsobí fragmentaci. Plyny a vzorky s vysokou tenzí par jsou zaváděny přímo do zdroje. Kapaliny a pevné látky se musí obvykle zahřát, aby došlo ke zvýšení tlaku par. [1,4]

1.1.2. MS – Analyzátory

V analyzátorech dochází k separaci iontů dle poměru m/z . Typickou vlastností analyzátoru je rozlišovací schopnost, která udává kvalitu rozdělení iontů. Mezi klasické hmotnostní analyzátory patří magnetický analyzátor, který využívá k separaci působení sil na nabitou pohybující se částici v magnetickém poli, nebo elektrostatický analyzátor, u kterého je dráha nabitě částice ovlivňována elektrostatickým polem. Kombinací obou analyzátorů získáme tzv. analyzátor s dvojitým zaostřením. V současnosti nejpoužívanějším analyzátozem je kvadrupólový analyzátor, který využívá kombinace stejnosměrného a střídavého napětí vloženého na tyče kvadrupólu. Vzniklé pole ovlivňuje dráhu procházejícího iontu a tím můžeme ionty analyzovat podle m/z . [4, 5]

1.1.3. MS - Detektory

Ionty, které projdou analyzátozem, zaznamenáváme pomocí detektorů. Detektory lze rozdělit do dvou kategorií, a to na detektory elektronové a detektory s fotonásobičem. U elektronových detektorů zaznamenáváme elektrický proud, který vzniká přímým dopadem elektronů. Pro zvýšení citlivosti může elektronový detektor obsahovat elektronový násobič, který se skládá z kaskády dynod. Ion dopadá na první dynodu a vyrazí elektrony, které jsou urychleny směrem k další dynodě a vyrazí další elektrony. Opakováním tohoto jevu dojde k znásobení počtu elektronů, které odpovídají jednomu zaznamenanému iontu a tím k zvýšení citlivosti detekce. U druhého typu detektoru ionty opět vyrazí z dynody elektrony, ty jsou ale urychleny směrem k fosforové destičce, ze které vyrazí fotony. Fotony jsou potom zaznamenány fotonásobičem. [1, 4]

1.2. Dikationty

1.2.1. Úvod

Dikationty a vícenásobně nabité ionty jsou předmětem zkoumání zejména v oblastech fyziky a chemických procesů [6], které probíhají v plasmě, při leptání nebo v planetárních atmosférách. Z chemického hlediska je nejpřitažlivější bimolekulární reaktivita dikationtů v plynné fázi. Nedávno bylo zjištěno, že kromě přenosu elektronů hrají velkou roli i reakce, při kterých dochází k vytvoření chemické vazby. [7, 8] Ukázalo se, že například k přenosu protonu z dikationtu na neutrální činidlo dochází velice často. Dále bylo také zjištěno, že u některých dikationtů $C_mH_n^{2+}$ ($m = 6-14$, $n = 6-10$) probíhá reakce s nenasycenými uhlovodíky jako je acetylen nebo benzen, při které dochází k vytvoření C-C vazby. Díky těmto poznatkům se otvírají další možnosti vzniku větších aromatických sloučenin při extrémních podmínkách např. v mezihvězdných prostorech. [9, 10]

1.2.2. Titan

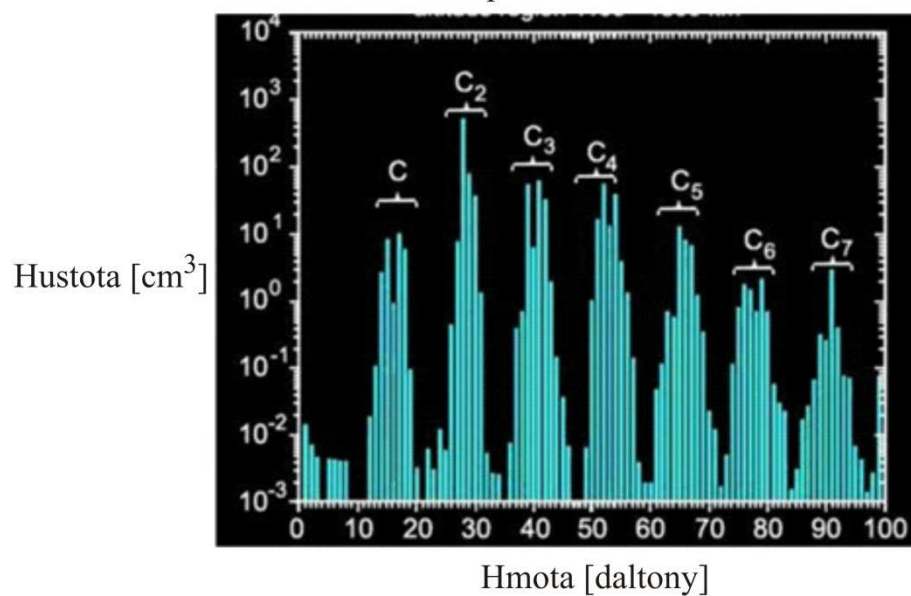
Titan je největší družice planety Saturn a také druhý největší satelit ve sluneční soustavě. Má průměr více než 15 000 km a teplota na povrchu se pohybuje okolo -180 °C. Povrch Titanu je skryt hustým červeným oparem - atmosférou. Asi 95 % atmosféry je tvořeno dusíkem, přibližně 3 % methanem a zbývající 2 % jsou složena z vodíku a dalších uhlovodíků. Na Titanu probíhá koloběh, který se velice podobá koloběhu vody, který známe ze Země. Methan v kapalném skupenství tvoří na povrchu jezera a řeky a díky následnému vypařování a srážení dochází k dešti. Za mnoho nových poznatků týkajících se Titanu vděčíme sondě Cassini, která začala obíhat kolem Saturnu v létě roku 2004 a na své palubě nesla sondu Huygens (obr. 1.) navrženou tak, aby mohla prolétnout skrz atmosféru Titanu a přistát na povrchu. Huygens byla pojmenována po Holandském astronomovi Christianu Huygensovi, který v roce 1655 Titan objevil. Sonda byla navržena Evropskou kosmickou agenturou (ESA) pro hloubkové studie mraků, atmosféry a povrchu Titanu. K přistání došlo 14. 1. 2005. [11, 12]



Obr.1. Vizualizace sondy Huygens. V roce 2005 přistála sonda Huygens na Titanu a poslala zpět na Zemi úplně první obrázky z povrchu měsíce. V pozadí na obrázku je znázorněn padák, který zpomaloval sondu při dopadu. [13]

Bylo zjištěno, že v ionosféře Titanu se nacházejí komplexy, které obsahují $C_mH_n^+$ a $C_mH_nN_o^+$ ionty, které mají m/z až 100. Proces růstu sloučenin se sumárním vzorcem C_mH_n , které mají počet uhlíků ≤ 7 je dobře znám. U vyšších uhlovodíků už tento proces při nízké teplotě a tlaku není vysvětlený. Navíc také většina dnešních modelů je založena na tom, že ion $C_mH_n^+$ reaguje s nenasyceným prekurzorem, např. acetylenem, ale hlavním uhlovodíkem v atmosféře Titanu je methan. Na Titanu je velice nízká teplota a tlak a za těchto podmínek mohou malé uhlovodíkové ionty reagovat s methanem, ale rychlostní konstanta reakce klesá s jejich velikostí. Bylo zjištěno, že reakcí methanu se středně velkými dikationty dochází k růstu uhlovodíků. Kinetické modelování ukázalo, že přestože předpokládáme velmi nízkou rovnovážnou koncentraci dikationtů v atmosféře Titanu, vysoká reaktivita dikationtů vede k mnohem rychlejšímu růstu uhlovodíků, než kdybychom uvažovali pouze reaktivitu jednou nabitých iontů. [10, 14, 15]

Relativní zastoupení iontů v ionosféře
vzdálenost od povrchu 1100 - 1300 km



Obr. 2. Hmotnostní spektrum iontů přítomných v ionosféře Titanu. [16]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Cíl bakalářské práce

Cílem práce je porovnat reaktivity dikationtů generovaných ze tří aromatických izomerů C_9H_8 při reakci s methanem a dále zjistit závislost reaktivity na experimentálních podmínkách.

2.2. Podmínky měření

Pro experimenty byl použit hmotnostní tandemový spektrometr TSQ Classic. Tento přístroj je vybavený iontovým zdrojem pro elektronovou ionizaci (EI) a chemickou ionizací (CI). Všechny experimenty popsané v této práci byly prováděny na hmotnostním spektrometru s iontovým zdrojem na elektronovou ionizaci (schéma 2). Analyzátor má konfiguraci kvadrupól-oktupól-kvadrupól (QOQ), která umožňuje rozmanitost MS/MS pokusů. První kvadrupól (Q1) se používá pro hmotnostní analýzu iontů, nebo pro jejich výběr k další analýze. Oktupól (O) slouží jako kolizní cela a je umístěn v plášti, aby se zamezilo pronikání kolizního plynu při hmotnostní analýze do oblasti kvadrupólů (schéma 3).

Ionty, které vstupují do oktupólu, mohou mít kinetickou energii v rozmezí 0–200 eV, což umožňuje zkoumat reakce iontů nebo molekul za kvazi-termálních podmínek nebo provést disociaci vyvolanou srážkou (collision-induced dissociation, CID) při zvýšených kinetických energiích. [8]

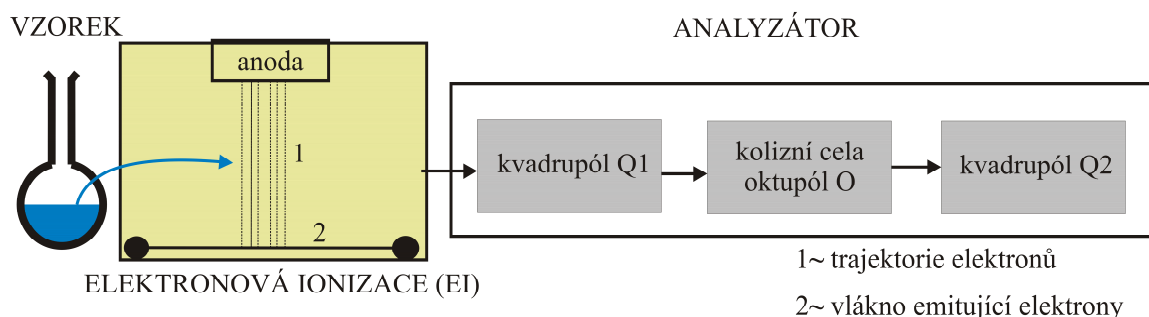
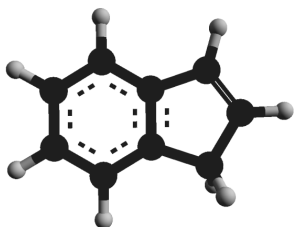


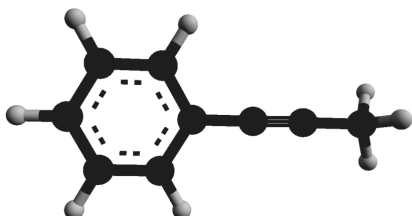
Schéma 2. Blokové schéma přístroje s elektronovou ionizací.

2.3. Analyzované látky

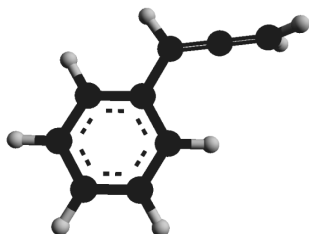
Inden



Methylfenylacetylen



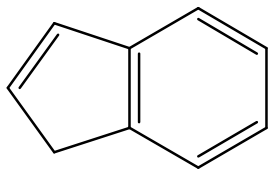
Fenylpropadien



Geometrie optimalizovala Bc. Eva Hanikýřová pomocí programu Gaussian 03 metodou B3LYP/6-31+G*.

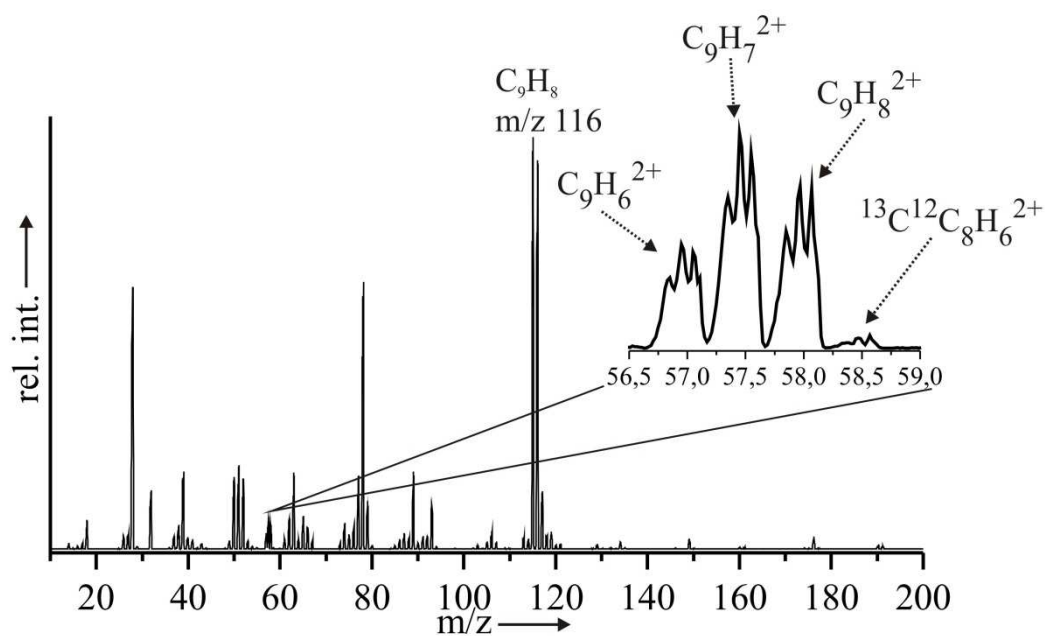
3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

3.1. Inden



Zdrojové spektrum

Pomocí EI/MS byl analyzován inden. Na zdrojovém spektru jsou vidět 4 dikationty $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ a $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$ (graf 1.).



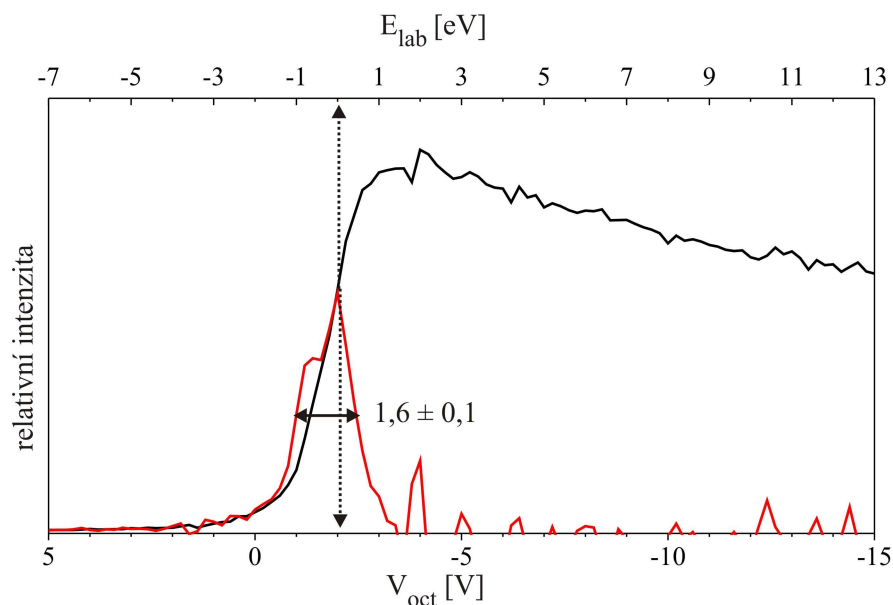
Graf 1. Zdrojové spektrum indenu.

Dikationty byly podrobeny reakci s CD_4 při různé kolizní energii (graf 1.1.). Analýza brzdného potenciálu iontu $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58) je znázorněna černou křivkou. Červená křivka zobrazuje derivaci brzdného potenciálu udávající rozlišovací schopnost kinetické energie, která odpovídá hodnotě $1,6 \pm 0,1$ eV (plná šířka píku v jeho polovině, zjištěna ze dvou paralelních měření). Tuto hodnotu určujeme pomocí analýzy brzdného potenciálu. Potenciál oktapólu, který odpovídá nominálně nulové kinetické energii iontu, je daný inflexním bodem na vzrůstu intenzity iontu. Z grafu 1.1. je vidět, že nulová kolizní energie je při -1,8 V (V_{oct}).

Kolizní energie (E_{lab}) byla převedena do těžišťové soustavy (center-of-mass, E_{CM}) dle následující rovnice:

$$E_{\text{CM}} = \frac{m}{m + M} * E_{\text{lab}}$$

Kde m a M jsou hmoty CD_4 a mateřského iontu. Všechny dikationty byly měřeny při laboratorní energii 0 eV a 8 eV, což po převedení do těžišťové soustavy při kolizní energii 0 eV a 2,1 eV.

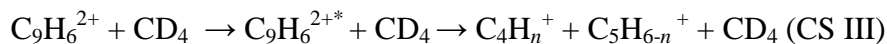
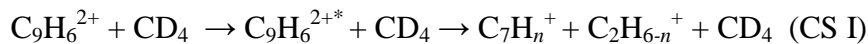


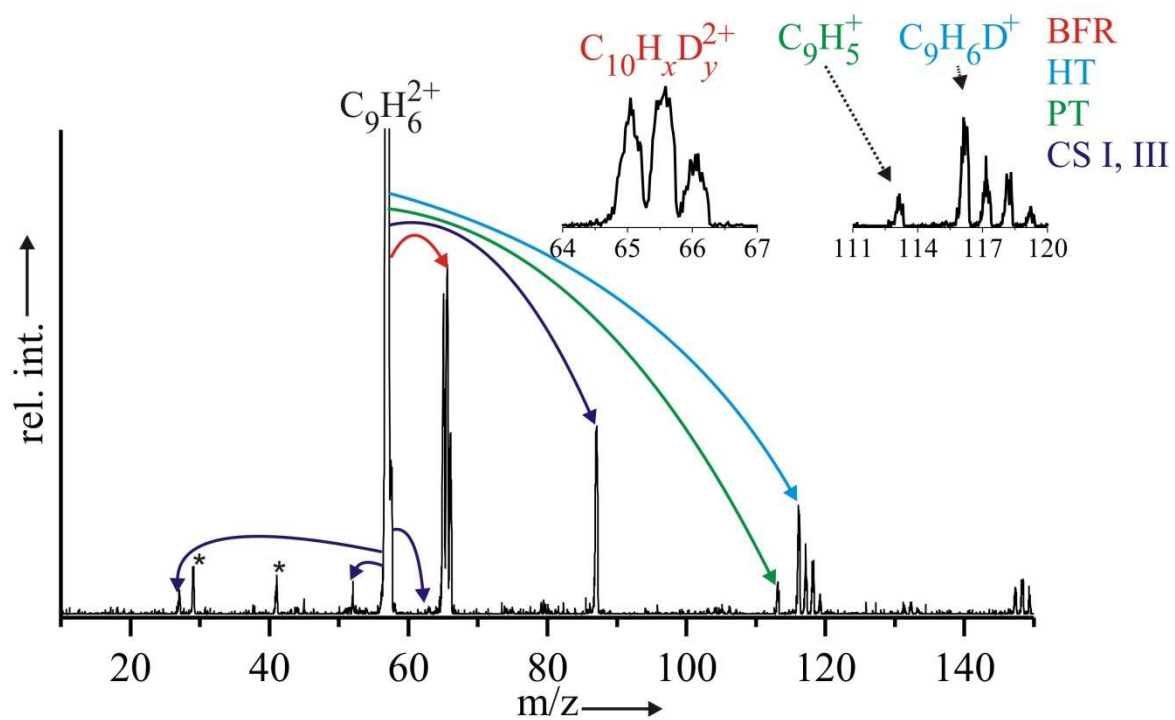
Graf 1.1. Analýza brzdného potenciálu iontu $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58).

3.1.1. Reakce $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Ze spektra (graf 2.) je patrné, že při interakci dikationtu $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 došlo k nárůstu uhlovodíkového řetězce za tvorby dikationtů $\text{C}_{10}\text{H}_x\text{D}_y^{2+}$ ($x = 2-6$, $y = 2-4$, tzv. bond forming reactions, BFR). Dalšími reakčními kanály jsou přenos protonu který vede k tvorbě C_9H_5^+ (m/z 113) a CHD_4^+ (m/z 21, nízké hmoty byly diskriminovány a tudíž intenzita příslušných píků neodpovídá relativnímu zastoupení iontů), a přenos hydridového aniontu vedoucí k $\text{C}_9\text{H}_6\text{D}^+$ (m/z 116) a CD_3^+ . Dále ve spektru můžeme vidět ionty C_2H_3^+ (m/z 27), C_7H_3^+ (m/z 87), C_4H_4^+ (m/z 52) a C_5H_3^+ (m/z 63), které vznikly fragmentací mateřského dikationtu na dva monokationty (separace nábojů – CS). U typu fragmentace CS I vznikají ionty C_7H_n^+ ($n = 2-5$, m/z 86-89) a C_2H_n^+ ($n = 2-4$, m/z 26-28). U typu fragmentace CS II (tyto ionty na tomto spektru nevidíme) vznikají ionty C_3H_n^+ ($n = 1-4$, m/z 37-39) a C_6H_n^+ ($n = 2-5$, m/z 74-77). A u typu fragmentace CS III vznikají ionty C_4H_n^+ ($n = 1-5$, m/z 49-53) a C_5H_n^+ ($n = 1-3$, m/z 60-63). Dále značeno pouze u CS I ionty C_7H_n^+ a C_2H_n^+ . U CS II ionty C_3H_n^+ a C_6H_n^+ . U CS III ionty C_4H_n^+ a C_5H_n^+ . Píky označené hvězdičkou odpovídají fragmentaci monokationtu C_4H_9^+ , který je isobarický se studovaným dikationtem, na C_2H_5^+ (m/z 29) a C_3H_5^+ (m/z 41).

Reakce:



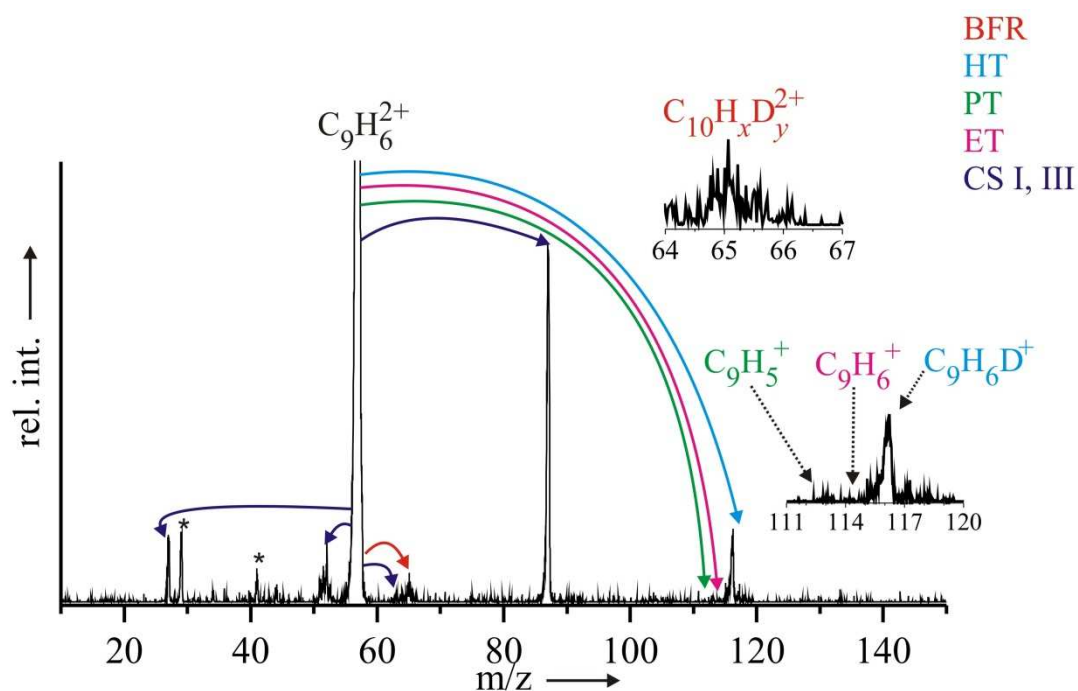
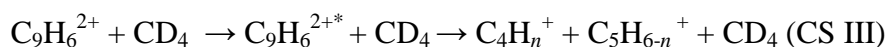
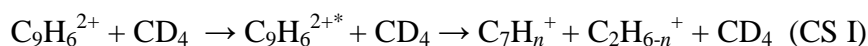
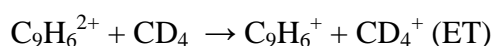


Graf 2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,33 mtorr.

3.1.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Ve spektru je vidět, že při kolizní energii 2,1 eV probíhá přenos hydridu, protonu a elektronu. Také probíhá reakce vedoucí k růstu uhlovodíkové řetězce (BFR) a dochází dvakrát k fragmentaci mateřského dikationtu na dva monokationty (graf 3.). Píky označené hvězdičkou opět odpovídají fragmentaci monokationtu $C_4H_9^+$ (m/z 57) na $C_2H_5^+$ (m/z 29) a $C_3H_5^+$ (m/z 41).

Reakce:

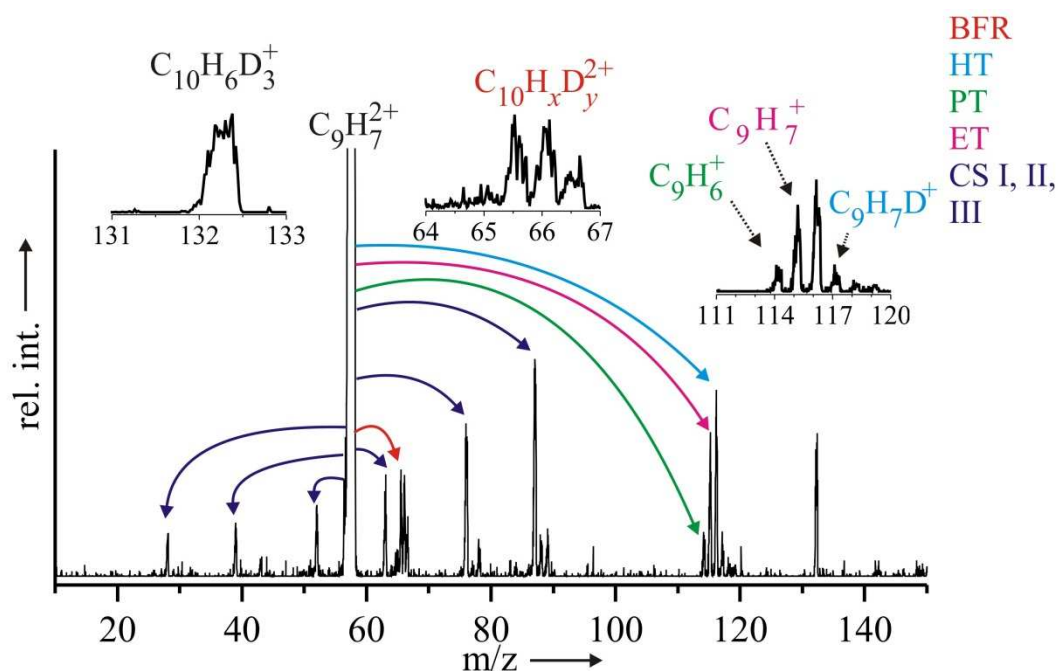
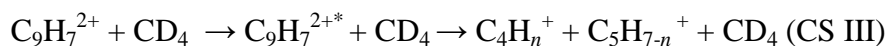
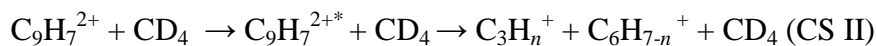
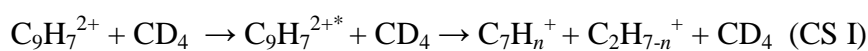
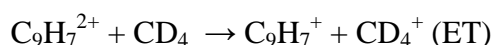


Graf 3. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,33 mtorr.

3.1.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Dikation $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) reaguje s CD_4 za vzniku $C_{10}H_xD_y^+$ (BFR). Dále ve spektru (graf 4.) vidíme píky vznikající přenosem hydridu, elektronu, protonu a separací nábojů. U tohoto dikationtu při separaci náboje vznikají tři různé typy párů iontů (CSI – CSIII). Ve spektru také vidíme ion $C_{10}H_6D_3^+$, který odpovídá sekundární reakci (přenos náboje mezi dvojnásobně nabitým produktem $C_{10}H_xD_y^{2+}$ a methanem v následné kolizi).

Reakce:

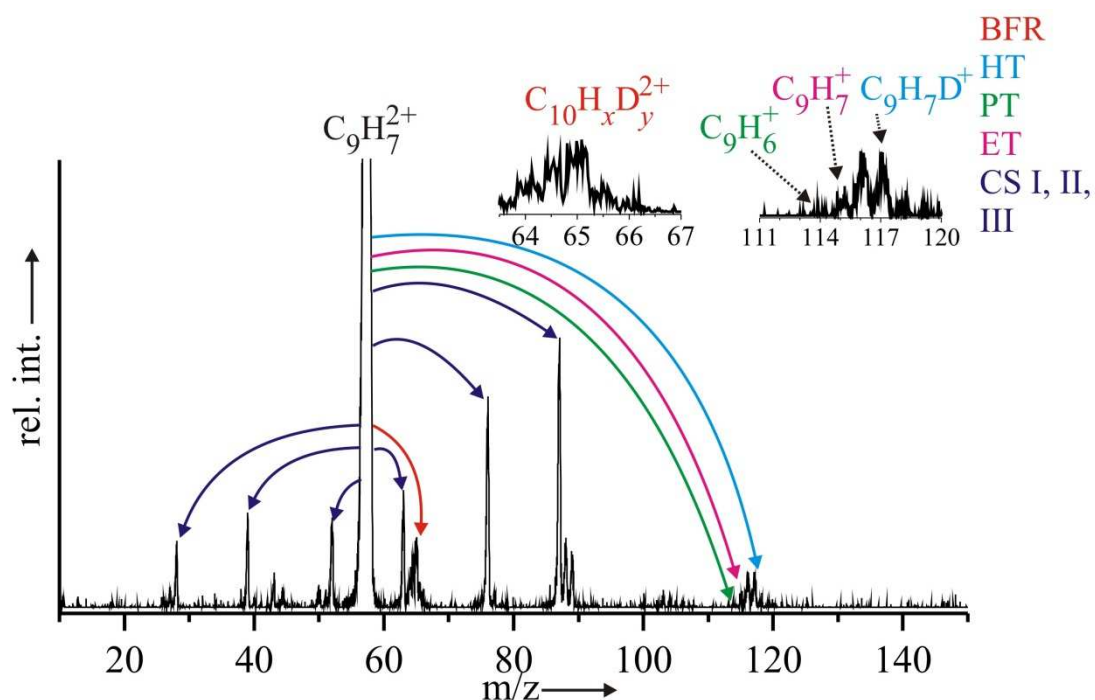
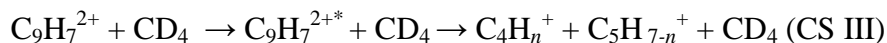
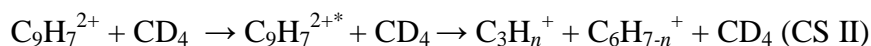
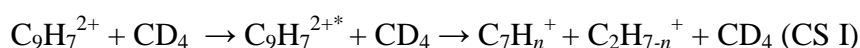
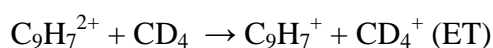


Graf 4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,34 mtorr.

3.1.4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Ve spektru naměřeném při kolizní energii 2,1 eV (graf 5.) opět vidíme ionty vzniklé separací nábojů. Zde vznikají tři různé typy párů iontů (CSI – CSIII). Také pozorujeme ionty vzniklé přenosem hydridu, protonu a elektronu. Ionty $C_{10}H_xD_y^{2+}$ vznikají reakcí, která vede k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR).

Reakce:

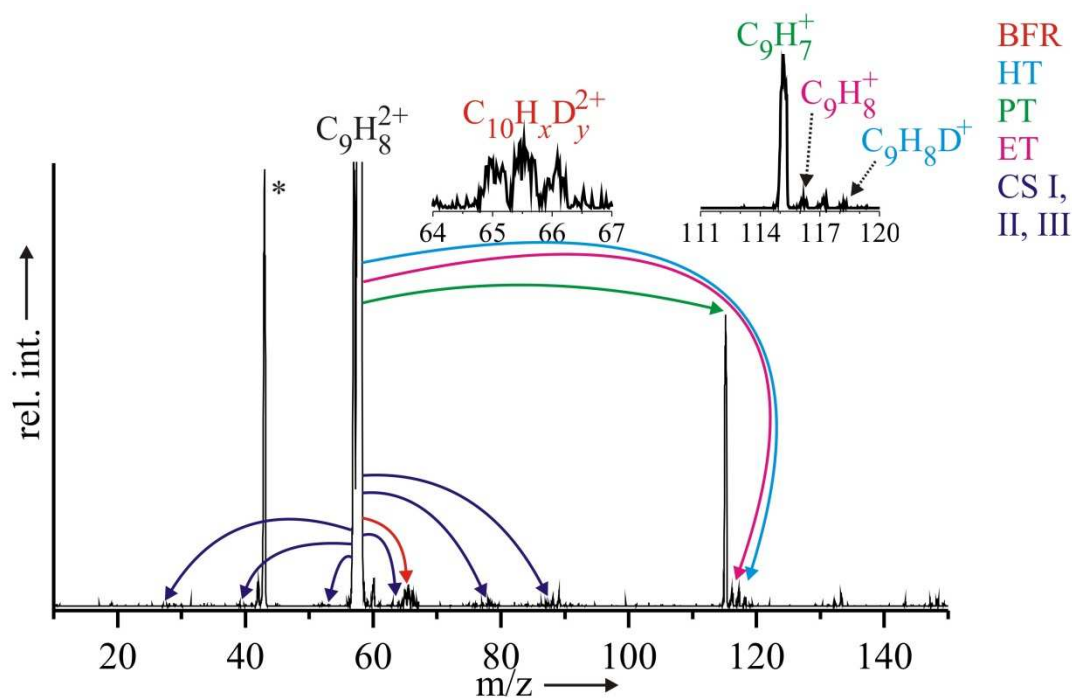
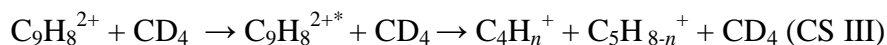
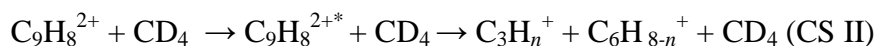
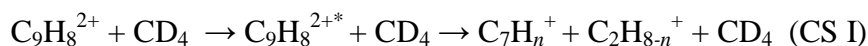
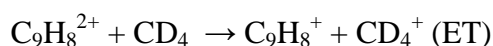


Graf 5. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,34 mtorr.

3.1.5. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

U dikationtu $C_9H_8^{2+}$ (m/z 58) dochází k přenosu hydridu, protonu, elektronu a i zde probíhá reakce, při které roste uhlovodíkový řetězec (BFR). Také ve spektru vidíme ionty vzniklé přenosem náboje, i zde vznikají tři typy iontů (CSI – CSIII) (graf 6.). Pík označený hvězdičkou odpovídá fragmentaci monokationtu $C_4H_{10}^+$ (m/z 58) na $C_3H_7^+$ (m/z 43).

Reakce:

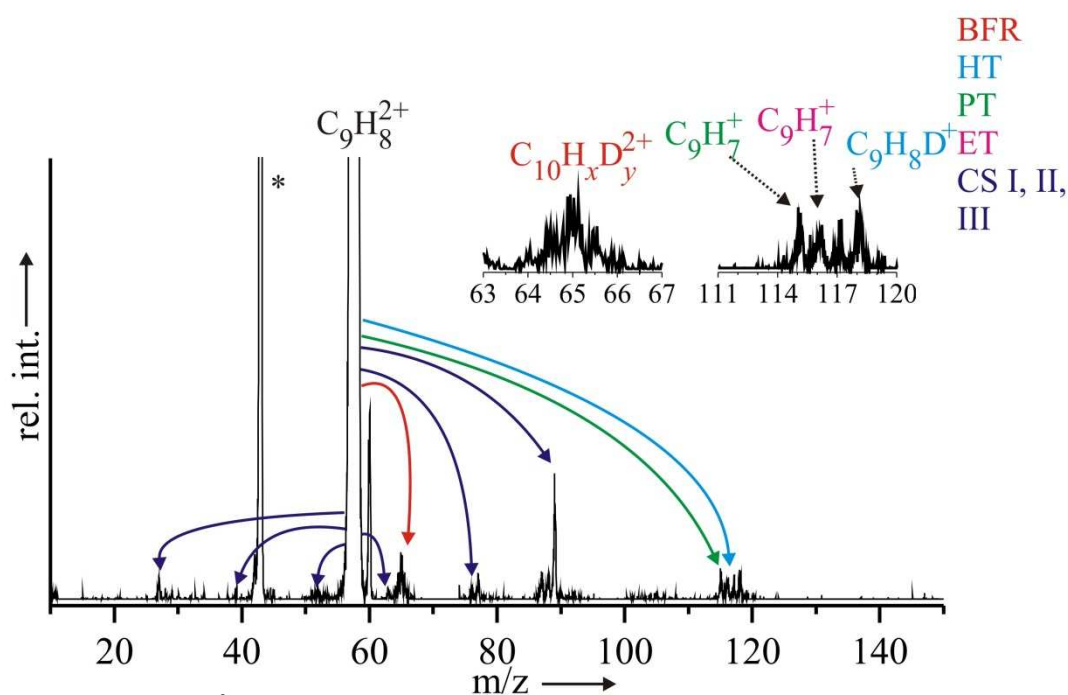
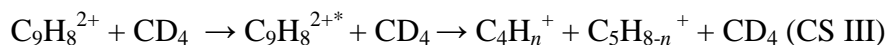
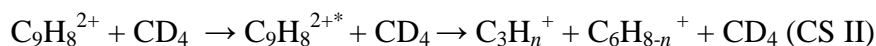
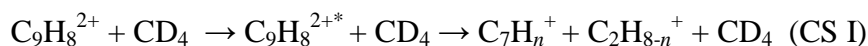
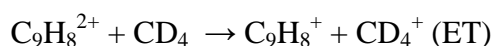


Graf 6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,34 mtorr.

3.1.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při kolizní energii 2,1 eV pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Při přenosu náboje i zde vznikají tři různé páry iontů (CSI – CSIII). I v tomto spektru pozorujeme reakci, při níž dochází k navázání dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR) (graf 7.). Také zde probíhá fragmentace monokationtu $C_4H_{10}^+$ na $C_3H_7^+$ (pík označený hvězdičkou).

Reakce:

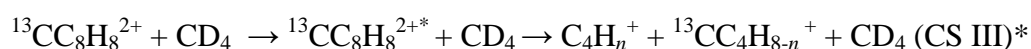
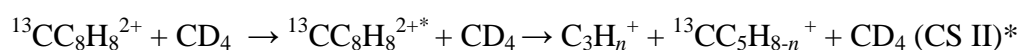
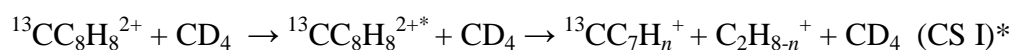
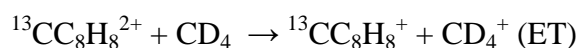
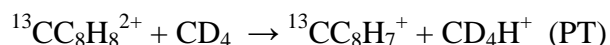
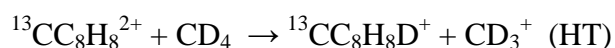
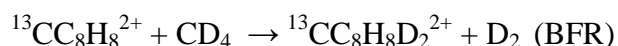


Graf 7. Reakce $C_9H_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,34 mtorr.

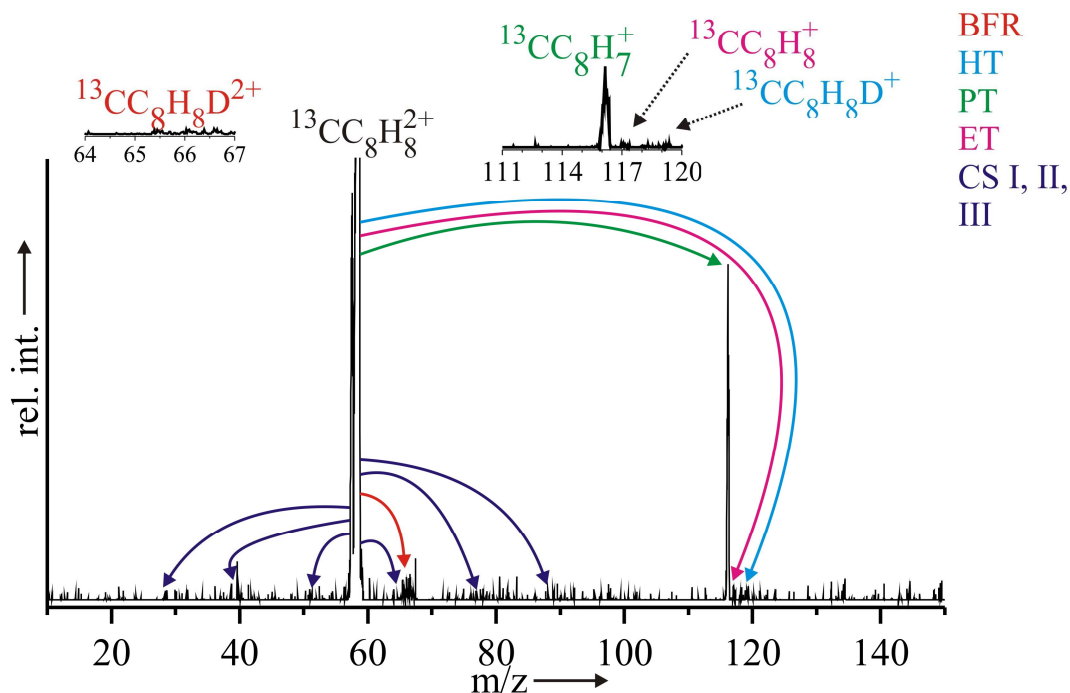
3.1.7. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

V následujícím spektru (graf 8.) pozorujeme reakci, při které dochází k navázání dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR). Dále pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Při přenosu náboje vznikají i zde tři různé typy iontů (CSI – CSIII).

Reakce:



* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.

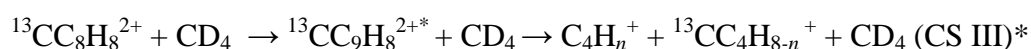
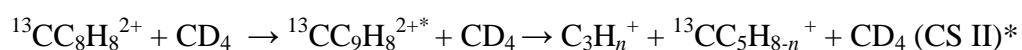
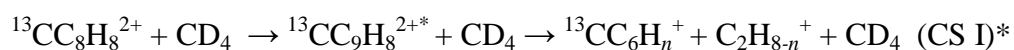
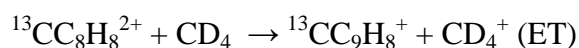
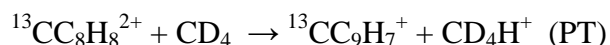
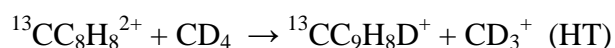
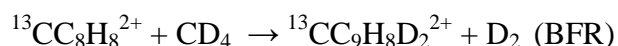


Graf 8. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,34 mtorr.

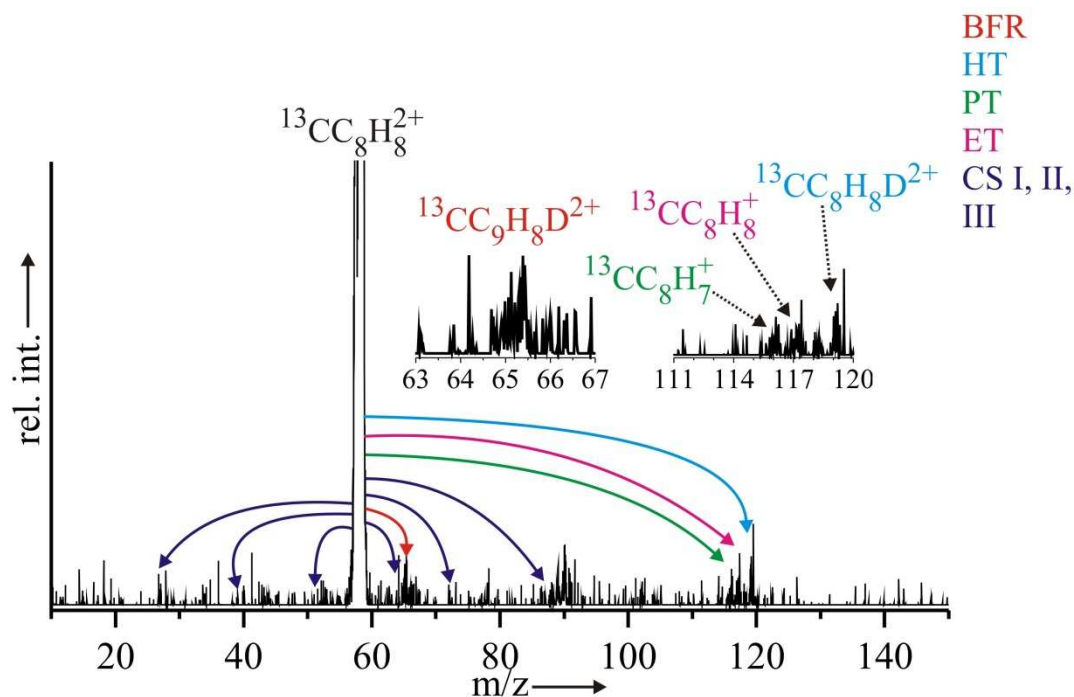
3.1.8. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Ve spektru (graf 9.) vidíme ionty vzniklé přenosem hydridu, protonu a elektronu. Dále tři různé typy iontů vzniklých přenosem náboje (CSI – CSIII). Také zde pozorujeme reakci, při které dochází k růstu uhlovodíků (BFR).

Reakce:

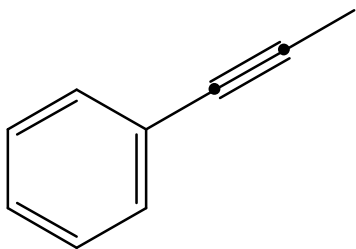


* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.



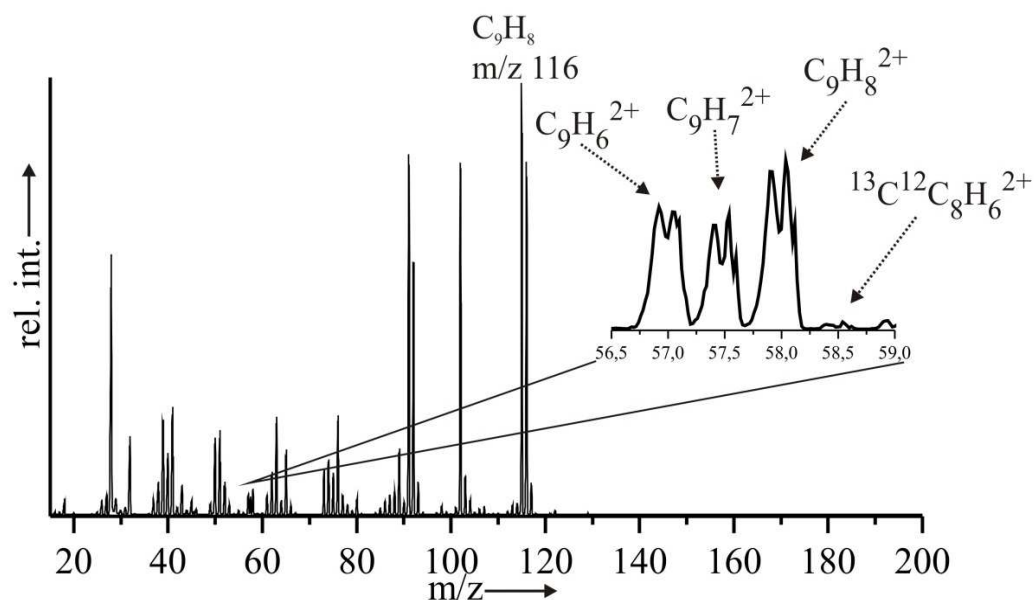
Graf 9. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,34 mtorr.

3.2. Methylfenylacetylen



Zdrojové spektrum

Pomocí EI/MS byl analyzován methylfenylacetylen. Ve zdrojovém spektru (graf 10.) jsou vidět 4 dikationty $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ a $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_8\text{H}_6^{2+}$.



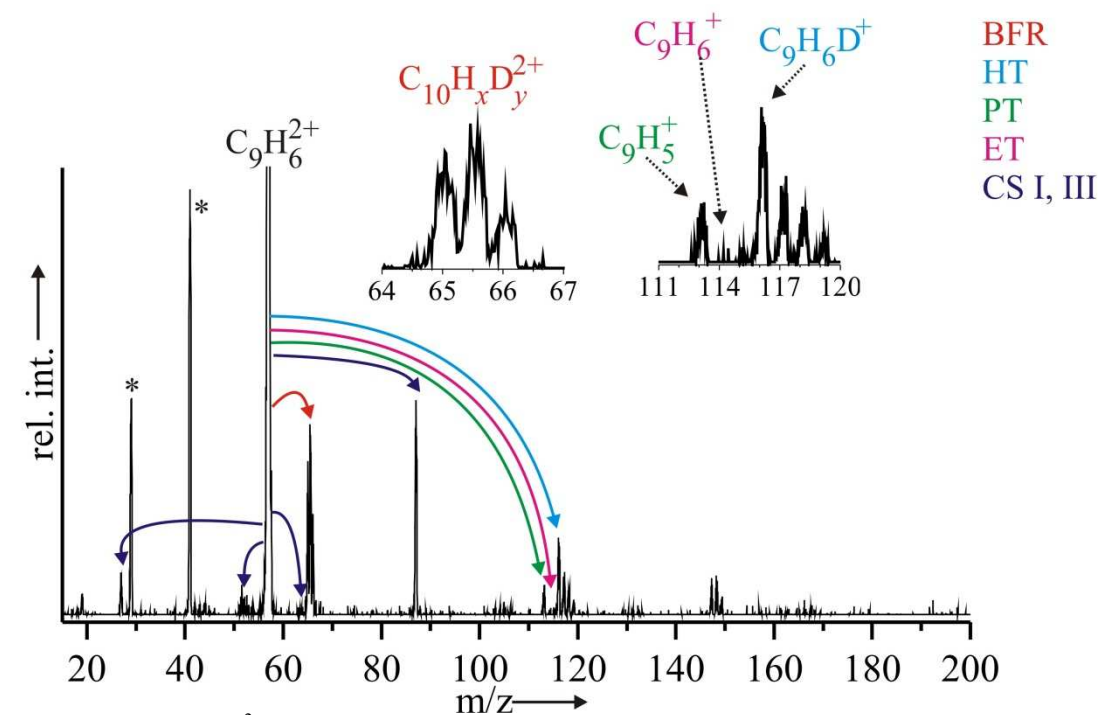
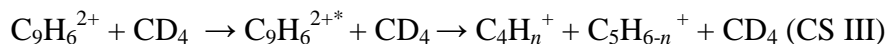
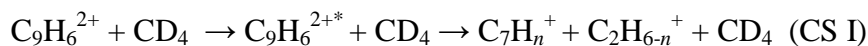
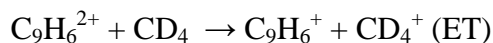
Graf 10. Zdrojové spektrum methylfenylacetylenu.

Dikationty byly podrobeny reakci s CD_4 při různé kolizní energii.

3.2.1. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Zde pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Dále také separaci náboje, při které vznikají dva typy iontů (CSI, CSIII), a reakci, při které dochází k růstu uhlovodíků (BFR) (graf 11.). Píky označené hvězdičkou opět odpovídají fragmentaci monokationtu $C_4H_9^+$ na $C_2H_5^+$ (m/z 29) a $C_3H_5^+$ (m/z 41).

Reakce:

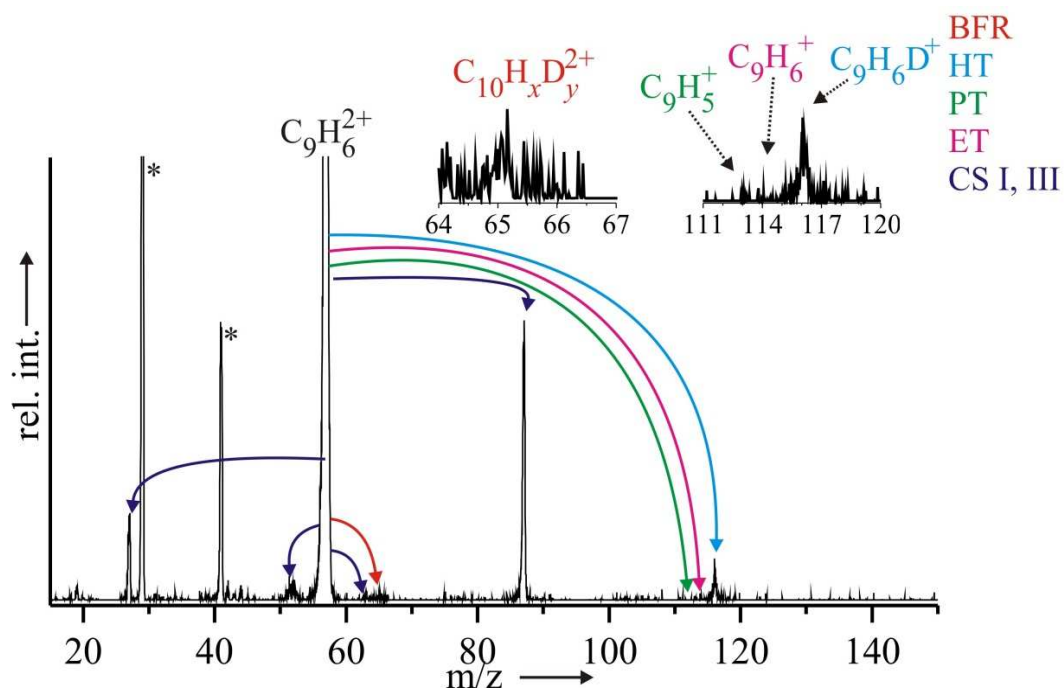
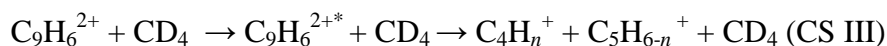
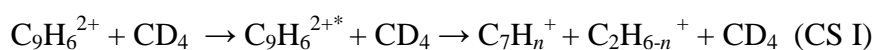
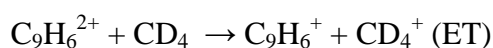


Graf 11. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,38 mtorr.

3.2.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší kolizní energii probíhá také přenos hydridu, protonu a elektronu. Ve spektru (graf 12.) dále pozorujeme dva typy iontů vzniklé separací náboje (CSI, CSIII) a reakcí, při které dochází k navázání dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR). Píky označené hvězdičkou opět odpovídají fragmentaci monokationtu.

Reakce:

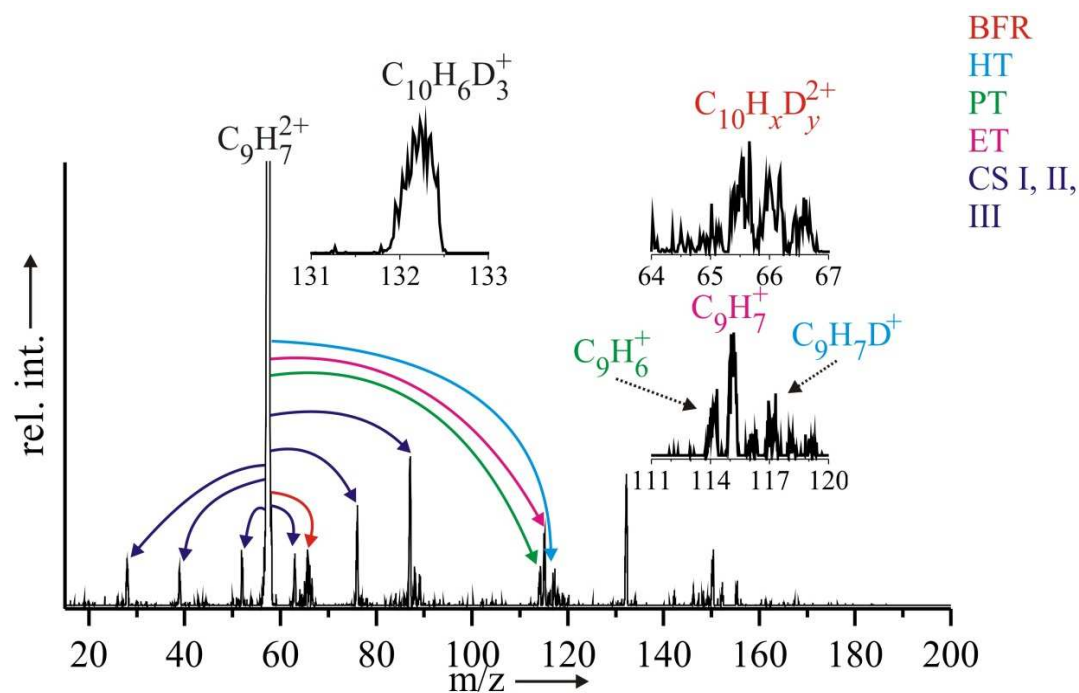
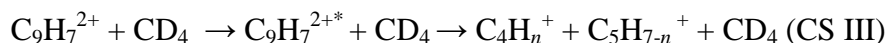
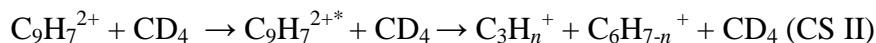
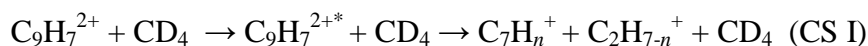
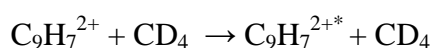
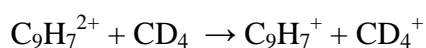
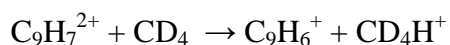
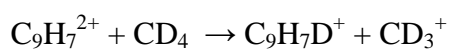
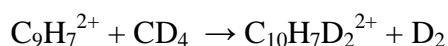


Graf 12. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,37 mtorr.

3.2.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Ve spektru (graf 13.) pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Dále jsou zde tři typy iontů, které vznikly separací náboje (CSI – CSIII) a ionty vzniklé reakcí, při které dochází k růstu uhlovodíků (BFR). Ve spektru také vidíme ion $C_{10}H_6D_3^+$, který odpovídá sekundární reakci.

Reakce:

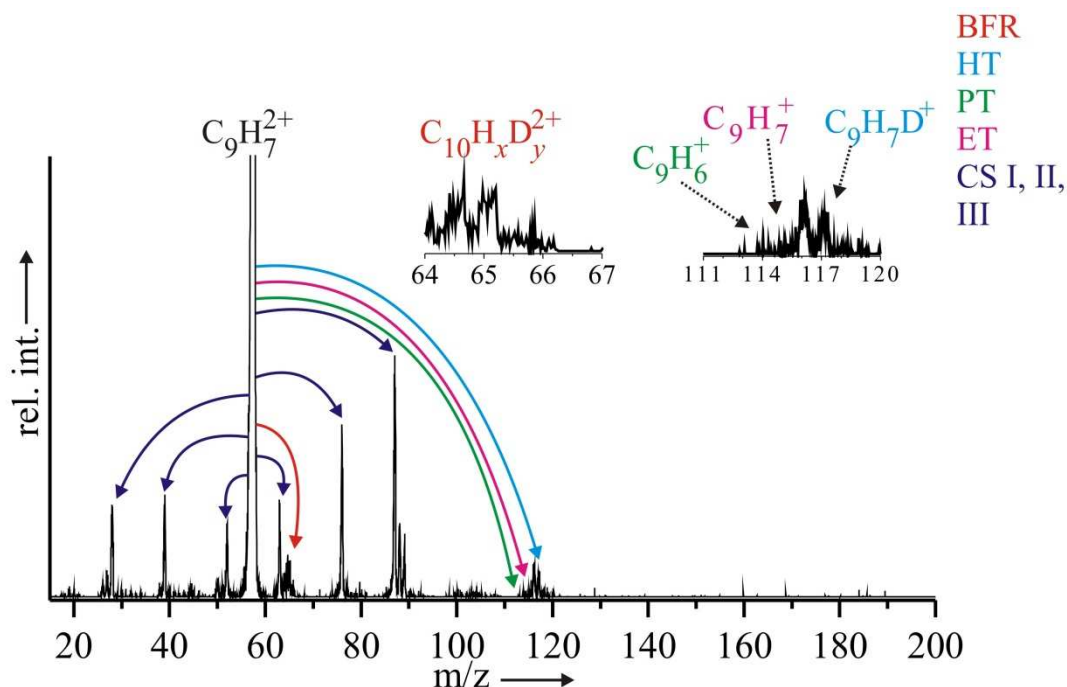
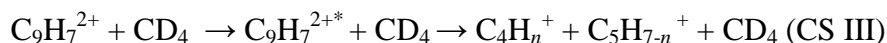
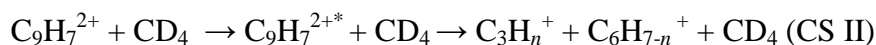
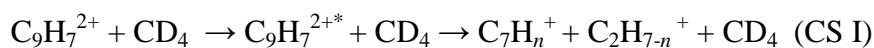
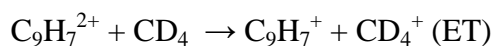


Graf 13. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,39 mtorr.

3.2.4. $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší kolizní energii ve spektru (graf 14.) pozorujeme ionty vzniklé přenosem hydridu, protonu a elektronu. Dále tři typy iontů vzniklé separací (CSI - CSIII) a ionty vzniklé reakcí, při které dochází k růstu uhlovodíků (BFR).

Reakce:

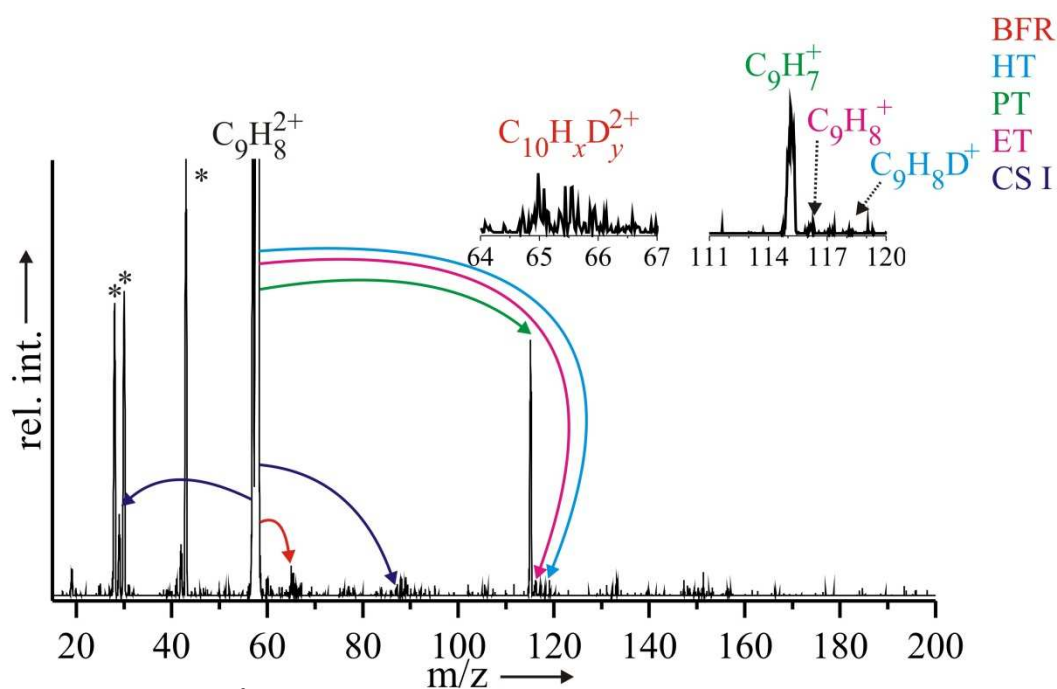
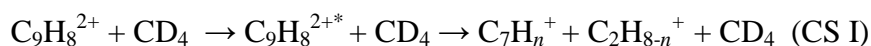
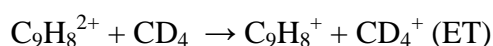


Graf 14. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,39 mtorr.

3.2.5. Reakce $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Z následujícího spektra (graf 15.) je patrné, že dikation $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58) při kolizní energii 0 eV podstupuje reakci, při které dochází k navázání dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR). Dále dochází k přenosu hydridu, protonu a elektronu. Separací náboje zde vzniká pouze jeden typ iontů (CSI). Píky označené hvězdičkou opět odpovídají fragmentaci monokationtu $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$.

Reakce:

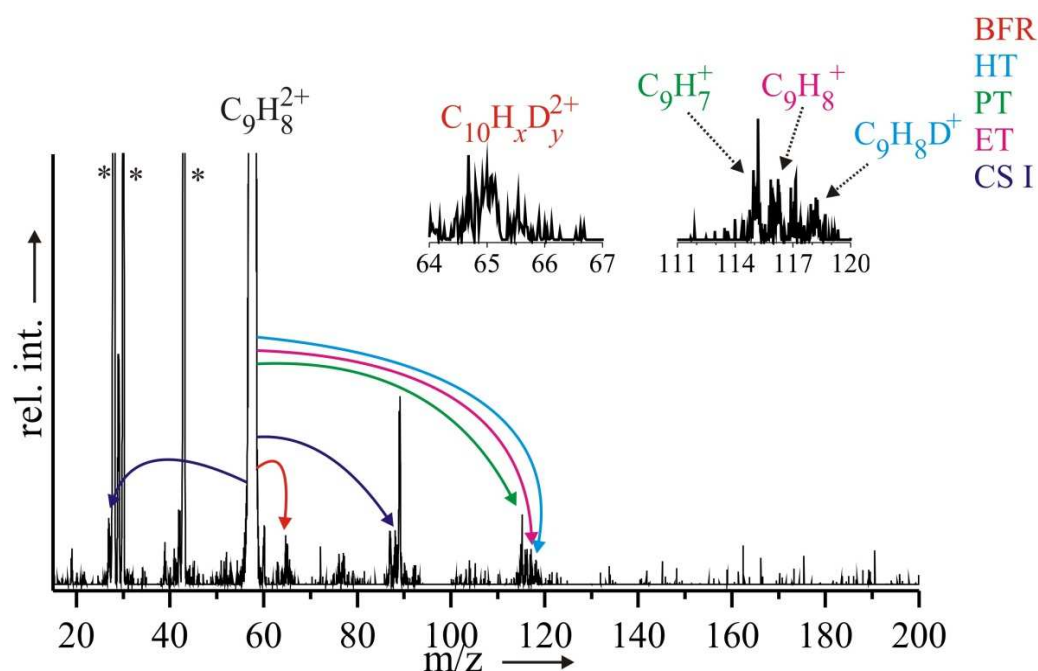
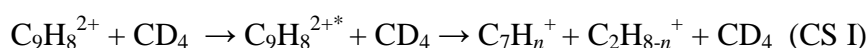
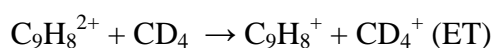


Graf 15. Reakce $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,38 mtorr.

3.2.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší energii pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Dále také reakci, při které dochází k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR) a separaci náboje, kde vzniká pouze jeden typ iontů (CSI) (graf 16.). Píky označené hvězdičkou označují fragmentaci monokationtu $C_4H_{10}^+$.

Reakce:

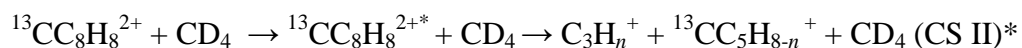
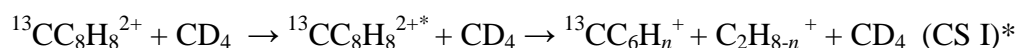
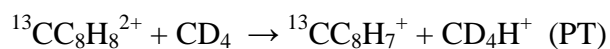
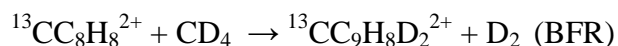


Graf 16. Reakce $C_9H_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,38 mtorr.

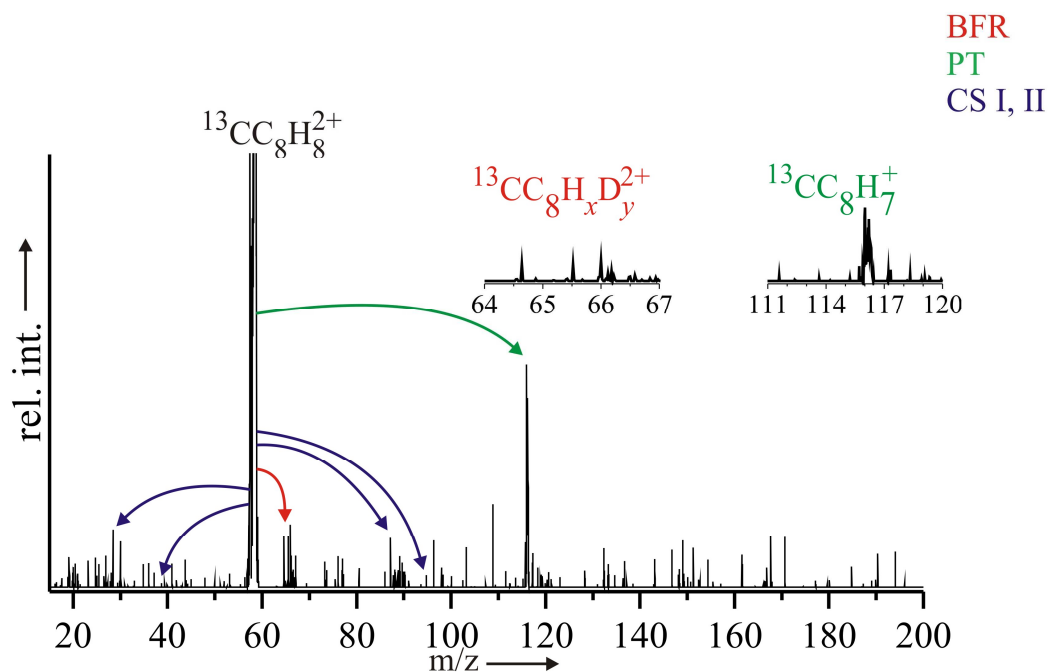
3.2.7. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

U dikationtu $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) při kolizní energii 0 eV probíhá přenos protonu. Při separaci náboje zde vznikají dva typy iontů (CS I, CS III). Ve spektru (graf 17.) dále vidíme ionty, které vznikly připojením dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR).

Reakce:



* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.

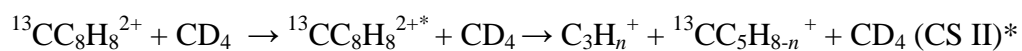
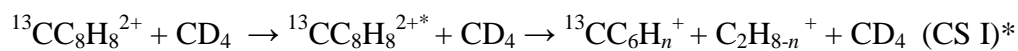
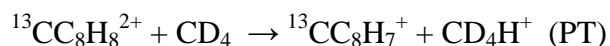
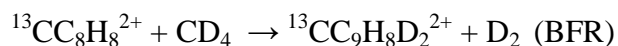


Graf 17. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,39 mtorr.

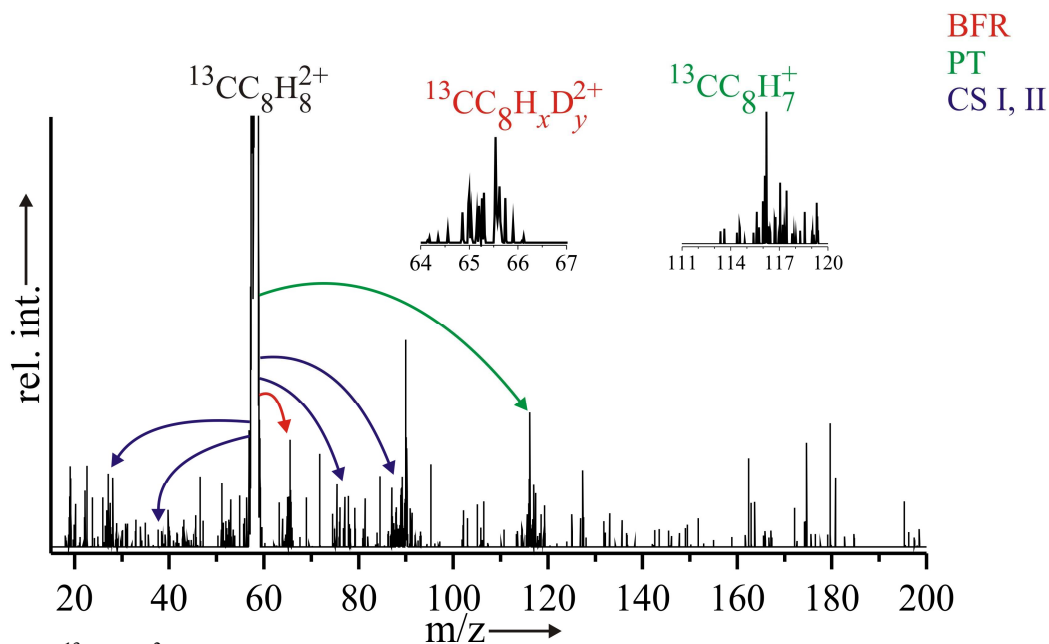
3.2.8. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší kolizní energii pozorujeme přenos protonu a reakci, při které dochází k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR). Také pozorujeme separaci náboje, při které vznikají dva typy iontů (CSI, CS II) (graf 18.).

Reakce:

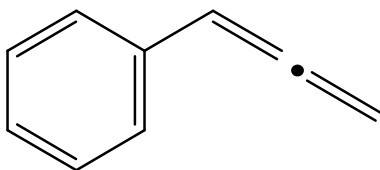


* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.



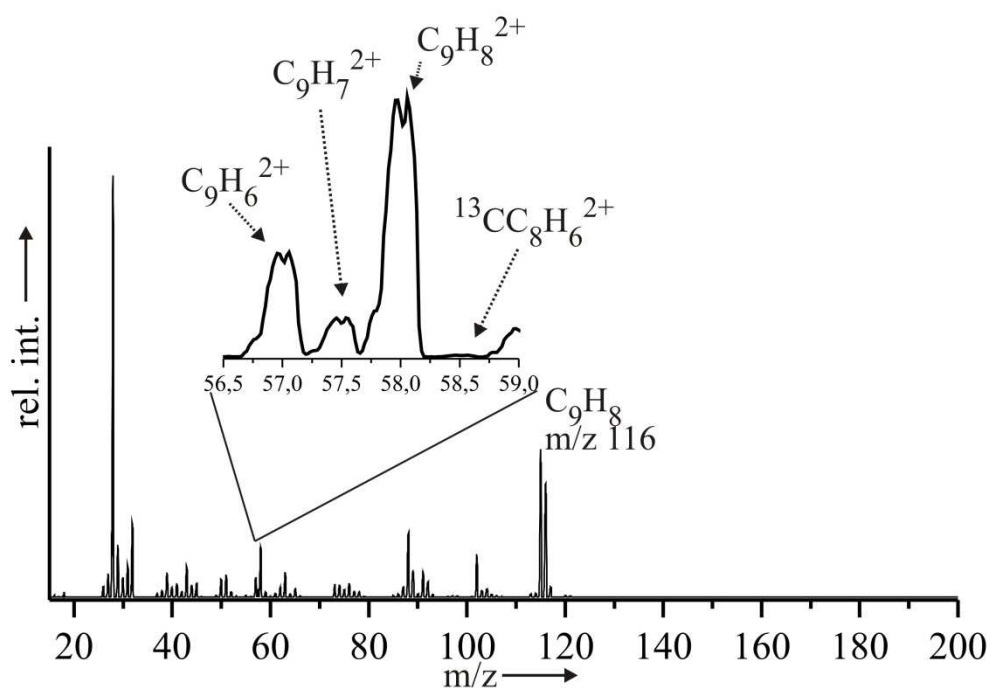
Graf 18. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,39 mtorr.

3.3. Fenypropadien



Zdrojové spektrum

Pomocí EI/MS byl analyzován roztok fenypropadienu. Ve zdrojovém spektru (graf 19.) jsou vidět 4 dikationty $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$, $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ a $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$.



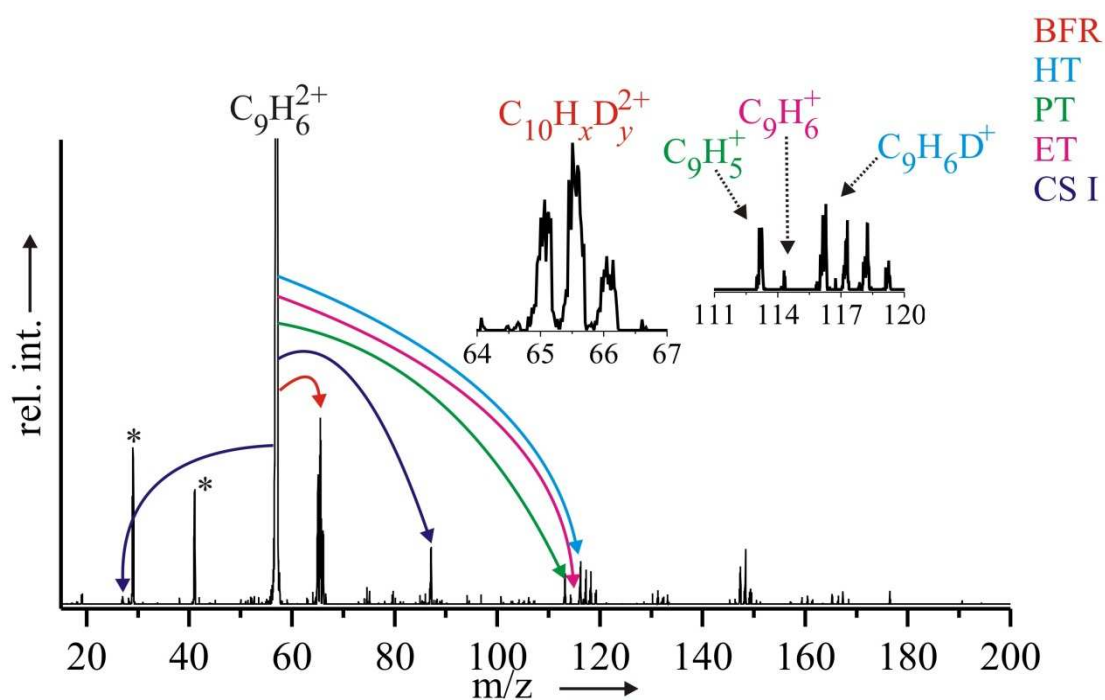
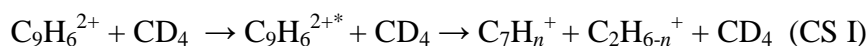
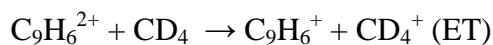
Graf 19. Zdrojové spektrum fenypropadienu.

Dikationty byly podrobeny reakci s CD_4 při různé kolizní energii.

3.3.1. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Z následujícího spektra (graf 20.) je patrné, že dikation $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) podléhá reakci, při které dochází k navázání dalšího uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR). Dále dochází k přenosu hydridu, protonu, elektronu. Probíhá zde i separace náboje, při které vzniká pouze jeden typ iontů (CS I). Píky označené hvězdičkou odpovídají fragmentaci monokationtu $C_4H_9^+$ na $C_2H_5^+$ (m/z 29) a $C_3H_5^+$ (m/z 41).

Reakce:

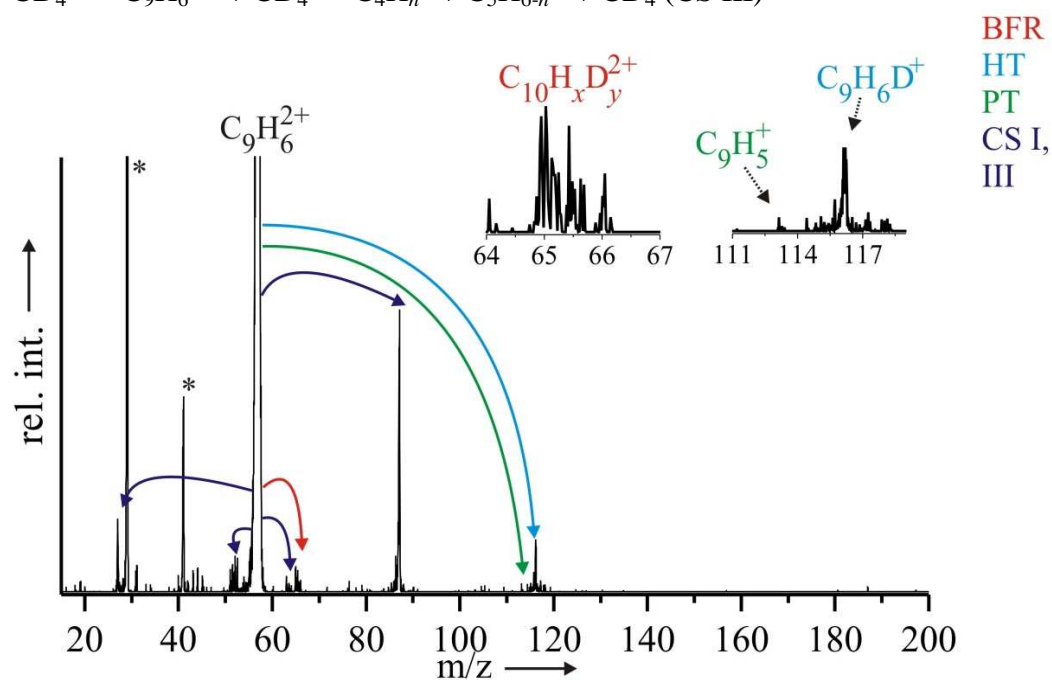
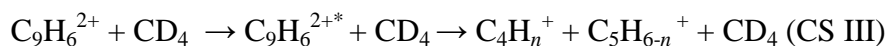
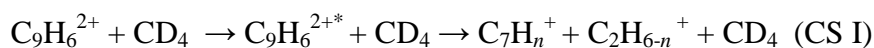


Graf 20. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,36 mtorr.

3.3.2. Reakce $C_9H_6^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší kolizní energii vidíme ve spektru (graf 21.) ionty vzniklé reakcí, při které dochází k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR). Dále také přenos protonu a hydridu, ale přenos elektronu už zde neprobíhá. Separací náboje zde vznikají dva typy iontů (CSI, CSIII). Píky označené hvězdičkou odpovídají fragmentaci monokationtu $C_4H_9^+$ na $C_2H_5^+$ (m/z 29) a $C_3H_5^+$ (m/z 41).

Reakce:

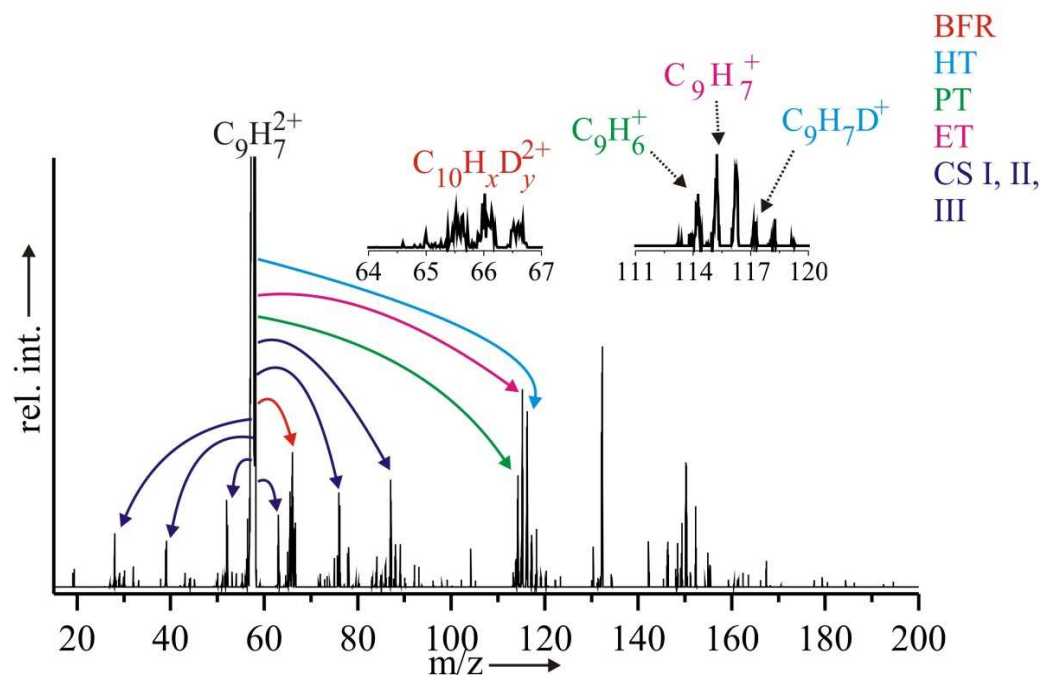
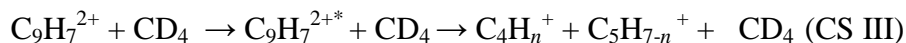
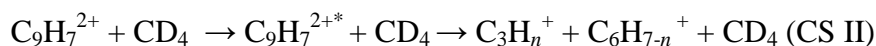
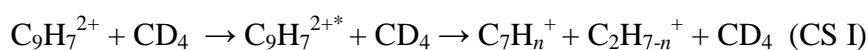
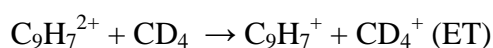


Graf 21. Reakce $C_9H_6^{2+}$ (m/z 57) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,36 mtorr.

3.3.3. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

U dikationtu $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) při nízké kolizní energii probíhá reakce, při které dochází k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR). Ze spektra (graf 22.) je dále zřejmé, že tento dikation podstupuje přenos elektronu, hydridu a protonu. Také zde pozorujeme tři typy iontů vzniklé separací náboje (CSI – CSIII).

Reakce:

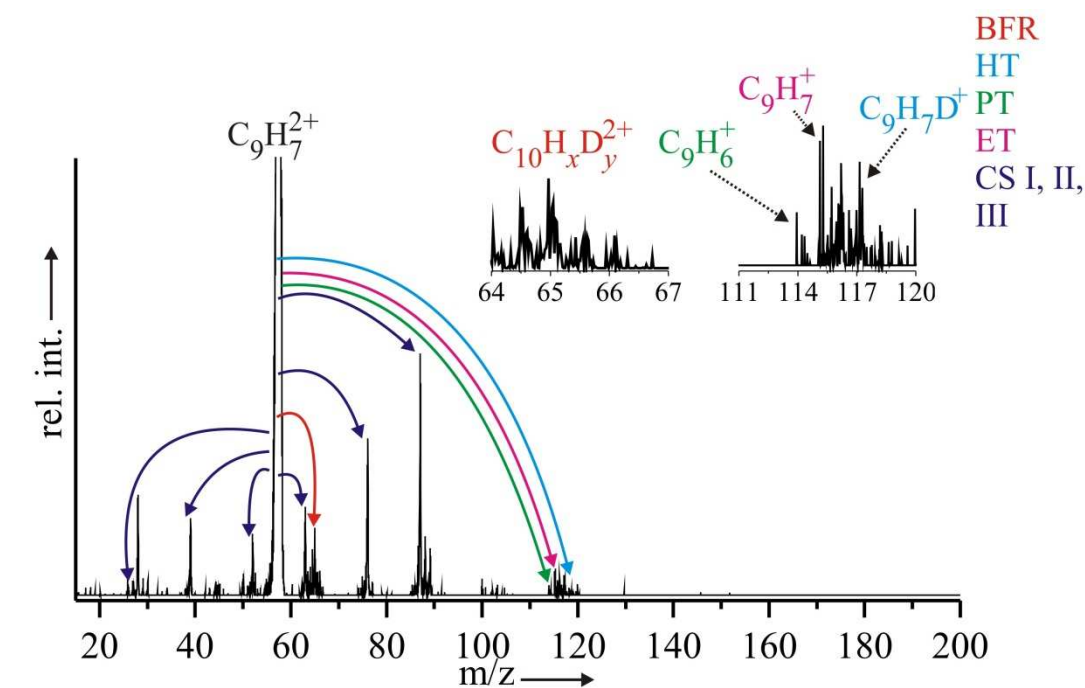
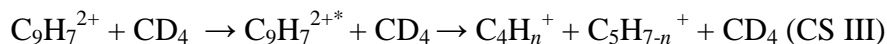
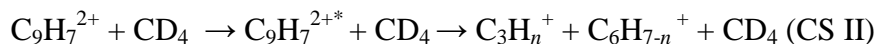
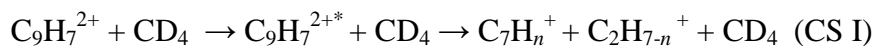
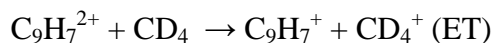


Graf 22. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,35 mtorr.

3.3.4. Reakce $C_9H_7^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při kolizní energii 2,1 eV pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Při separaci náboje vznikají tři typy iontů (CSI – CSIII). Ve spektru (graf 23.) dále také pozorujeme ionty vzniklé reakcí, při které dochází k navázání další uhlíku na uhlovodíkový řetězec (BFR).

Reakce:

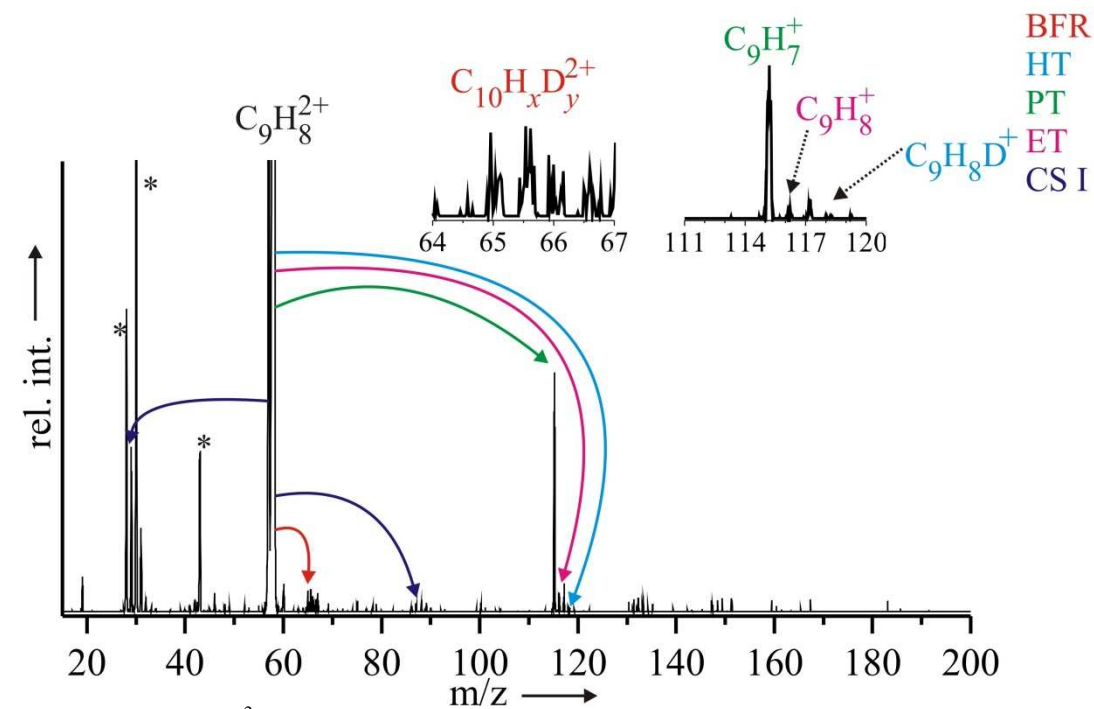
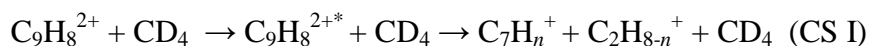
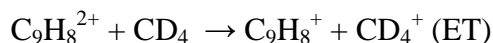
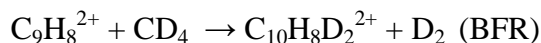


Graf 23. Reakce $C_9H_7^{2+}$ (m/z 57,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,35 mtor.

3.3.5. Reakce $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Ve spektru (graf 24.) pozorujeme přenos hydridu, protonu a elektronu. Dále zde vidíme ionty, které vznikly reakcí, při které roste uhlovodíkový řetězec (BFR), a jeden typ iontů vzniklých separací náboje (CSI).

Reakce:

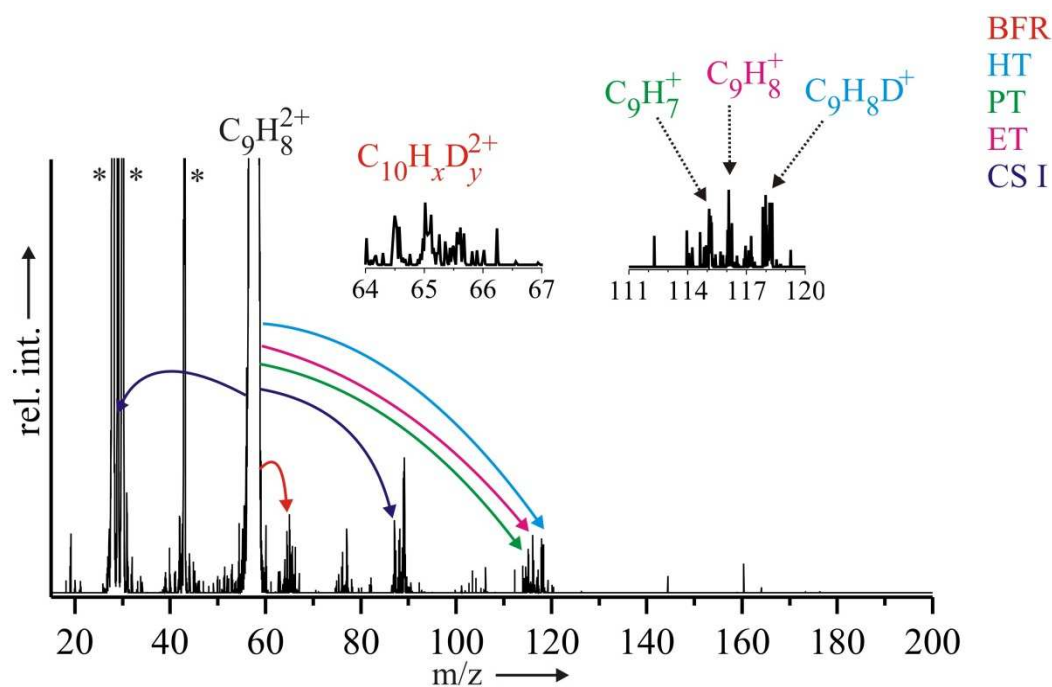
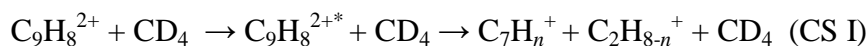
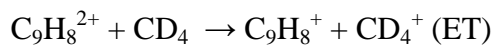


Graf 24. Reakce $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,36 mtorr.

3.3.6. Reakce $C_9H_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při vyšší kolizní energii tento dikation podstupuje reakci, při které se váže další uhlík na uhlovodíkový řetězec (BFR), přenos hydridu, protonu, elektronu a separaci náboje, při níž vzniká jeden typ iontů (graf 25.).

Reakce:

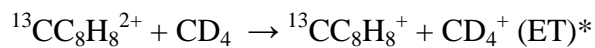
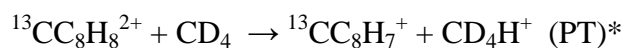
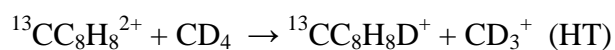
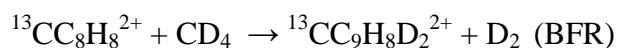


Graf 25. Reakce $C_9H_8^{2+}$ (m/z 58) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,37 mtorr.

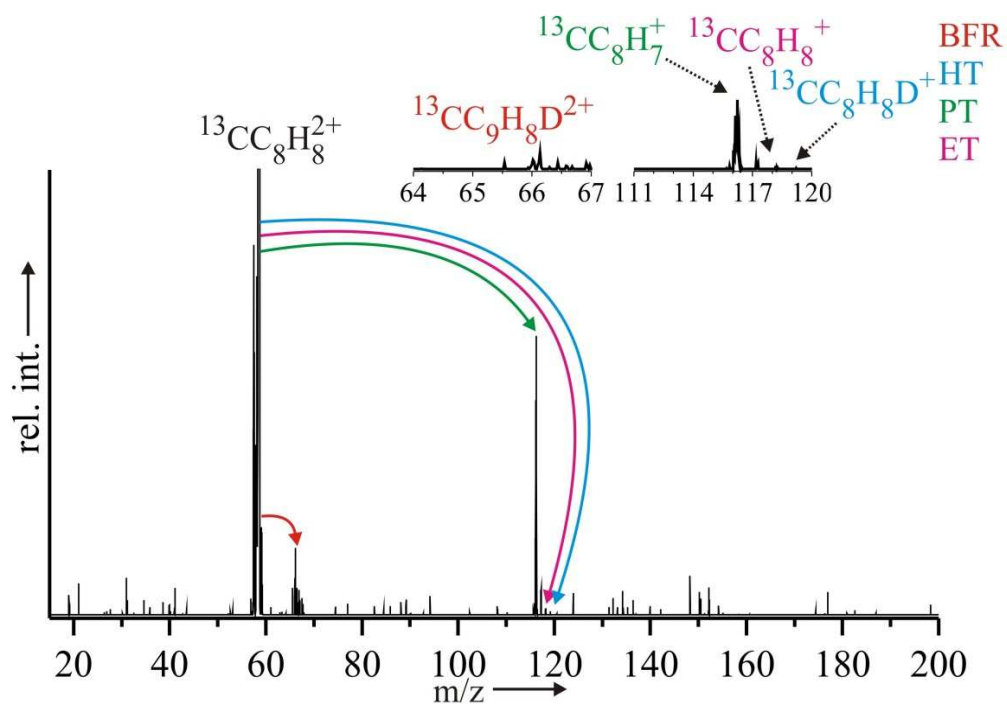
3.3.7. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 0 eV

Na následujícím spektru (graf 26.) pozorujeme reakci, při které roste uhlovodíkový řetězec (BFR). Dále také probíhá přenos hydridu, protonu a elektronu.

Reakce:



* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.

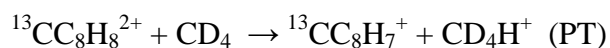
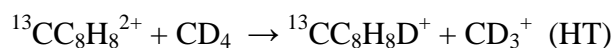
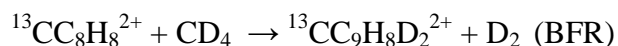


Graf 26. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 0 eV a tlaku 0,36 mtorr.

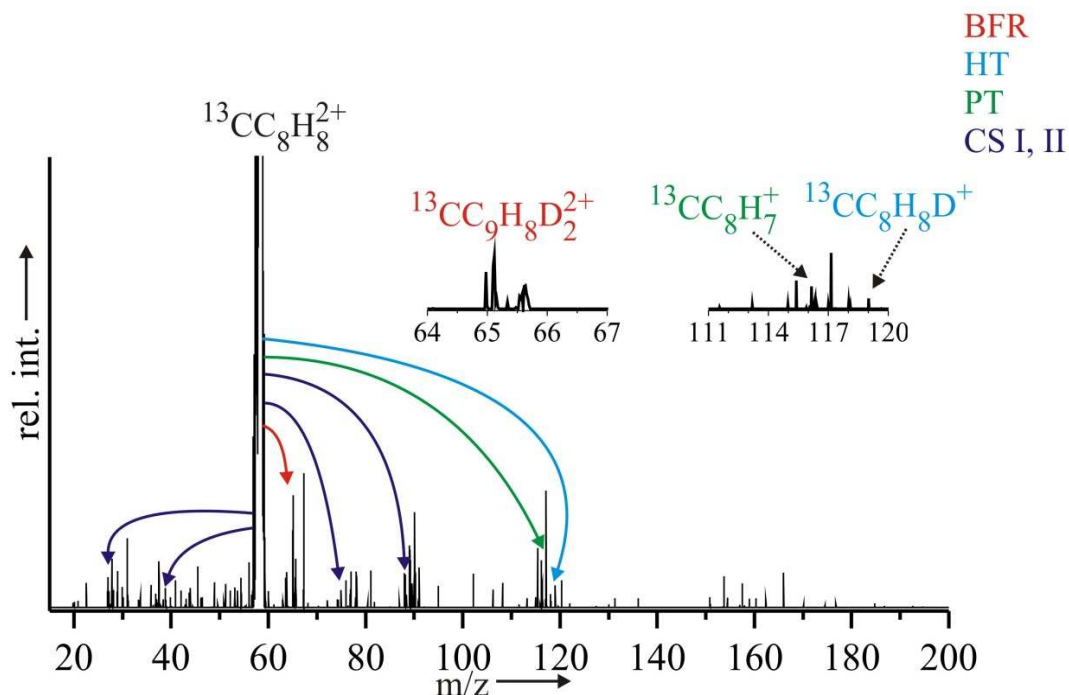
3.3.8. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ při kolizní energii 2,1 eV

Při kolizní energii 2,1 eV probíhá reakce, při níž se na uhlovodíkový řetězec váže další uhlík (BFR). Dále ve spektru (graf 27.) pozorujeme dva typy iontů, které vznikly separací náboje (CSI, CSII), přenos hydridu a protonu.

Reakce:



* ^{13}C je statisticky rozdělený mezi fragmenty.



Graf 27. Reakce $^{13}\text{CC}_8\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58,5) s CD_4 při kolizní energii 2,1 eV a tlaku 0,36 mtorr.

3.4. Tabulky

V následujících tabulkách jsou uvedeny vypočtené procentuální hodnoty výtěžku a zastoupení určitého iontu při dané kolizní energii. Procentuální hodnoty výtěžku byly vypočítané dle následujícího vzorce:

$$V_x = 100 * \frac{\sum x}{\sum n}$$

V_x ~ procentuální výtěžek příslušného iontu

$\sum x$ ~ součet intenzit všech píků odpovídajících danému reakčnímu kanálu

$\sum n$ ~ součet intenzit všech píků ve spektru

Větvení mezi jednotlivými reakčními kanály bylo vypočtené dle následujícího vzorce:

$$Z_x = 100 * \frac{V_x}{\sum V_n}$$

Z_x ~ větvení v procentech odpovídající danému reakčnímu kanálu

$\sum V_n$ ~ součet intenzit všech píků odpovídajících reakčním kanálům, které zahrnujeme do výpočtů

Tab. 1. Vypočtené hodnoty pro inden (m/z 57 a m/z 57,5).

	INDEN							
	m/z 57				m/z 57,5			
	0 eV		2,1 eV		0 eV		2,1 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	4,2	61,2	0,3	4,7	0,3	17,9	0,5	12,1
HT	1,1	16,4	0,8	13,1	0,1	4,4	0,1	3,7
PT	0,1	1,8	0,0	0,4	0,1	3,0	0,0	0,2
ET	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	9,2	0,0	1,0
CS	1,4	20,5	4,8	81,5	1,2	65,4	3,2	83,1

Tab. 2. Vypočtené hodnoty pro inden (m/z 58 a m/z 58,5).

	INDEN							
	m/z 58				m/z 58,5			
	0 eV		2,1 eV		0 eV		2,1 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	0,2	12,8	0,2	20,2	0,4	12,3	0,4	22,8
HT	0,0	1,6	0,1	6,7	0,1	2,3	0,2	10,5
PT	0,9	73,4	0,0	6,1	2,3	77,8	0,1	6,5
ET	0,0	3,5	0,0	5,3	0,1	2,6	0,1	7,9
CS	0,1	8,7	0,5	61,7	0,1	5,1	0,9	52,3

Tab. 3. Vypočtené hodnoty pro methylfenylacetylen (m/z 57 a m/z 57,5).

	METHYLFENYLACETYLEN							
	m/z 57				m/z 57,5			
	0 eV		2,1 eV		0 eV		2,1 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	1,6	48,3	0,1	2,6	0,3	12,7	0,5	7,0
HT	0,4	10,4	0,4	8,2	0,2	5,8	0,2	3,5
PT	0,1	3,2	0,0	0,3	0,1	4,7	0,0	0,2
ET	0,0	0,2	0,0	0,3	0,3	9,6	0,0	0,5
CS	1,3	37,9	4,5	88,7	1,8	67,3	5,8	88,8

Tab. 4. Vypočtené hodnoty pro methylfenylacetylen (m/z 58 a m/z 58,5).

	METHYLFENYLACETYLEN							
	m/z 58				m/z 58,5			
	0 eV		2,05 eV		0 eV		2,04 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	0,1	4,8	0,2	2,2	0,3	12,1	0,5	19,1
HT	0,0	1,0	0,1	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
PT	0,8	37,4	0,1	1,2	1,5	70,9	0,3	11,2
ET	0,0	1,7	0,1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CS	1,2	55,2	6,6	94,9	0,4	17,0	1,7	69,7

Tab. 5. Vypočtené hodnoty pro fenylpropadien (m/z 57 a m/z 57,5).

	FENYLPROPADIEN							
	m/z 57				m/z 57,5			
	0 eV		2,08 eV		0 eV		2,06 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	1,8	76,8	0,1	5,6	0,5	26,8	0,2	9,3
HT	0,1	6,2	0,1	9,0	0,1	4,0	0,1	2,2
PT	0,1	4,0	0,0	0,3	0,2	10,5	0,0	0,2
ET	0,0	0,4	0,0	0,0	0,3	17,1	0,0	0,7
CS	0,3	12,6	1,0	85,1	0,8	41,6	2,2	87,5

Tab. 6. Vypočtené hodnoty pro fenylpropadien (m/z 58 a m/z 58,5).

	FENYLPROPADIEN							
	m/z 58				m/z 58,5			
	0 eV		2,05 eV		0 eV		2,04 eV	
	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]	Výtěžek [%]	Zastoupení [%]
BFR	0,1	7,2	0,0	0,5	0,4	15,3	0,2	27,2
HT	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	1,3
PT	0,3	36,8	0,0	0,1	2,1	81,0	0,0	5,4
ET	0,0	1,7	0,0	0,1	0,1	3,5	0,0	0,0
CS	0,4	53,7	6,3	99,2	0,0	0,0	0,6	66,2

Pro lepší znázornění výsledků jsou vypočtené hodnoty procentuálního zastoupení uspořádány do následujících dvou tabulek. Vypočtené hodnoty jsou seřazeny do 5 kanálů dle příslušné reakce, kterou ionty vznikají. První kanál odpovídá reakci, při které dochází k růstu uhlovodíkového řetězce (BFR), druhý kanál odpovídá přenosu hydridu (HT), třetí přenosu protonu (PT), čtvrtý přenosu elektronu (ET) a pátý kanál odpovídá separaci náboje (CS).

Tab. 7. Procentuální zastoupení iontů při kolizní energii 0 eV.

hmota	Inden	methyلفenylacetylen	Fenylpropadien
57	61,2 / 16,4 / 1,8 / 0 / 20,5	48,3 / 10,4 / 3,2 / 0,2 / 37,9	76,8 / 6,2 / 4,0 / 0,4 / 12,6
57,5	17,9 / 4,4 / 3,0 / 9,2 / 65,4	12,7 / 5,8 / 4,7 / 9,6 / 67,3	26,8 / 4,0 / 10,5 / 17,1 / 41,6
58	12,8 / 1,6 / 73,4 / 3,5 / 8,7 ^a	4,8 / 1,0 / 37,4 / 1,7 / 55,2 ^a	7,2 / 0,5 / 36,8 / 1,7 / 53,7 ^a
58,5	12,3 / 2,3 / 77,8 / 2,6 / 5,1	12,1 / 0 / 70,9 / 0 / 17	15,4 / 0,1 / 80,9 / 3,5 / 0

Tab. 8. Procentuální zastoupení iontů při kolizní energii 2,1 eV.

hmota	Inden	methylyfenylacetylen	Fenylpropadien
57	4,7 / 13,1 / 0,4 / 0,2 / 81,5	2,6 / 8,2 / 0,3 / 0,3 / 88,6	5,6 / 9,0 / 0,3 / 0 / 85,1
57,5	12,1 / 3,7 / 0,2 / 1,0 / 83,1	7,0 / 3,5 / 0,2 / 0,5 / 88,8	9,3 / 2,2 / 0,2 / 0,7 / 87,5
58	20,2 / 6,7 / 6,1 / 5,3 / 61,7 ^a	2,2 / 0,7 / 1,2 / 1,0 / 94,9 ^a	0,5 / 0,1 / 0,1 / 0,1 / 99,2 ^a
58,5	22,8 / 10,5 / 6,5 / 7,9 / 52,3	19,1 / 0 / 11,2 / 0 / 69,7	27,5 / 1,3 / 5,4 / 0 / 65,8

BFR / HT / PT / ET / CS

^a Intenzita fragmentačního kanálu pro separaci náboje je ovlivněna přítomností fragmentů monokationtu isobarického s mateřským dikationtem.

3.5. Diskuze

Z hodnot v tab. 7. a tab. 8. je zřejmé, že inden, methylfenylacetylen a fenylpropadien nereagují stejně.

Při kolizní energii ~ 0 eV u dikationtu $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$ (m/z 57) pozorujeme, že růstová reakce probíhá nejefektivněji u fenylpropadienu a nejhůře u methylfenylacetyleny. Pokles reaktivity směrem k růstu uhlovodíkového řetězce je vyvážen vyšším výtěžkem u reakčního kanálu pro separaci náboje. To může znamenat, že dikationty tvořené disociativní ionizací methylfenylacetyleny a indenu mají vyšší vnitřní energii než dikationty tvořené z fenylpropadienu. Vyšší vnitřní energie znamená, že lze snadněji překonat Coulombickou bariéru pro disociaci dikationtu na dva monokationty. [17]

Analogický výsledek lze pozorovat i pro reaktivity dikationtů $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$ (m/z 57,5). Opět nejvyšší výtěžek růstové reakce poskytuje dikation generovaný z fenylpropadienu. U dikationtů $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58 nebo 58,5) není rostoucí reakce jedním z hlavních kanálů, místo toho dochází k mnohem efektivnějšímu přenosu protonu, což zřejmě souvisí s vyšším počtem vodíkových atomů v dikationtu a s největší pravděpodobností také s vyšší exothermicitou tohoto procesu. Důležitým výsledkem jsou také nižší rozdíly v reaktivitě dikationtů generovaných z různých neutrálních prekurzorů, než tomu bylo v případě dikationtů s nižším počtem vodíků.

Při relativním srovnání reaktivity dikationtů s různým počtem vodíků je patrné, že dikationty s nejmenším počtem vodíků jsou nejreaktivnější vzhledem k růstové reakci, která je v konkurenci s Coulombickou explozí dikationtu. U dikationtů $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$ proces separace náboje převažuje nad rostoucí reakcí. Na rozdíl od dikationtů $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$ a $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$, které jsou s největší pravděpodobností species s uzavřenou elektronovou slupkou (singlety), dikationty $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$ jsou radikály (pravděpodobně doublety), což způsobuje jejich nižší reaktivity a vyšší tendenci ke Coulombické explozi.

Při kolizní energii -2 eV také pozorujeme odlišnosti, nicméně u všech dikationtů je hlavním procesem separace nábojů. Při kolizi dodáme dikationtu energii 2 eV, což je energie postačující na překonání obvyklých energetických bariér pro Coulombickou explozi. [18, 19]

Při generování dikationtu pomocí elektronové ionizace dodáváme vznikajícím iontům velkou energii. Energie narážejících elektronů je 70 eV, zatímco energie potřebná pro dvojnásobnou ionizaci je okolo 23 eV. Dikationty se tedy tvoří s velkou vnitřní energií, a tudíž by mělo docházet k mnoha přesmykům. Dalo by se tedy očekávat, že vždy tvoříme směs izomerů a nebude příliš záležet na struktuře neutrálního prekursoru. Z výsledků je nicméně vidět, že pro všechny dikationty je poměrně veliký rozdíl v jejich reaktivitě, která závisí na struktuře neutrálního prekursoru.

Největší rozdíly pozorujeme u dikationtů, které při ionizaci získaly relativně největší vnitřní energii, takže u nich došlo k eliminaci jednoho nebo dvou atomů vodíku. Tento zdánlivě paradoxní jev můžeme vysvětlit pomocí tzv. chladicího efektu. K tomu dochází při eliminaci jednoho nebo dvou atomů vodíku po vytvoření dikationtu $C_9H_8^{2+}$. Při odštěpení vodíků dojde ke zvýšení potenciální energie, ale ke snížení vnitřní energie. V důsledku dikation nemá dostatek energie pro následné přesmyky (schéma 3.). [17] Dehydrogenované dikationty si tedy zřejmě zachovávají určitou strukturální identitu, což se odrazí v jejich rozdílných reaktivitách.

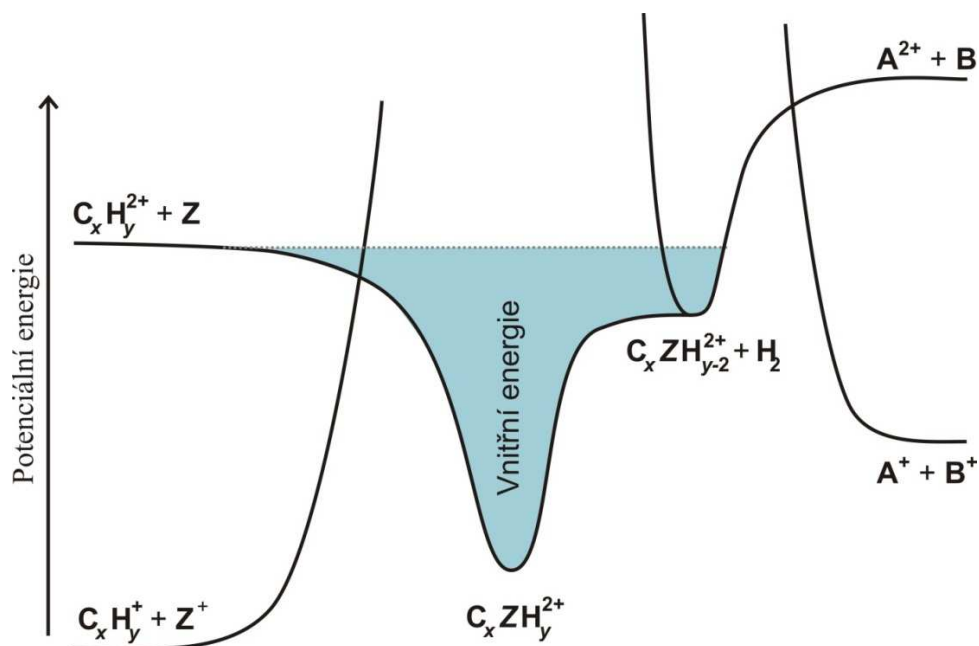


Schéma 3. Nákres principu tzv. chladicího efektu při reakci uhlovodíkových dikationtů s neutrální molekulou. [17]

4. ZÁVĚR

Bakalářská práce byla zaměřena na zjištění a porovnání reaktivity dikationtů generovaných ze tří aromatických izomerů (inden, methylfenylacetylen a fenylpropadien). Hlavní metodou byla hmotnostní spektrometrie s elektronovu ionizací.

Analýzou pomocí EI/MS bylo zjištěno, že se ve spektru nacházejí 3 typy dikationtů: $\text{C}_9\text{H}_6^{2+}$ (m/z 57), $\text{C}_9\text{H}_7^{2+}$ (m/z 57,5), $\text{C}_9\text{H}_8^{2+}$ (m/z 58). Tyto dikationty byly podrobeny reakci s CD_4 a byl sledován výtěžek a procentuální zastoupení iontů vzniklých růstovou reakcí, přenosem hydridu, elektronu a protonu a dále také separací náboje. Vzhledem k vysoce energetickým podmínkám při vzniku dikationtů lze očekávat, že nehlédě na strukturu neutrálního prekursoru budeme vždy tvořit směs různých dikationtů, které budou vykazovat v průměru velmi podobnou reaktivitu. Nicméně, v práci je ukázáno, že dikationty si zachovávají určitou identitu a můžeme pozorovat i značné rozdíly v reaktivitě v závislosti na neutrálním prekursoru.

5. SEZNAM LITERATURY

- [1]. **Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant.** *Mass spectrometry: principles and applications.* 2007.
- [2]. *Matrix-assisted laser desorption/ionisation, an experience.* **Hillenkamp F., Karas M.** 1-3, místo neznámé : ELSEVIER SCIENCE BV, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS, 2000, Int. J. Mass. Spectrom., Sv. 200, stránky 71-77.
- [3]. **McLafferty W. F., Tureček F.** *Interpretation of mass spectra.* 1993.
- [4]. **Gross, Jürgen H.** *Mass spectrometry.* 2004.
- [5]. *Bond-forming reactions of molecular dications as a new route to polyaromatic hydrocarbons.* **Roithová J., Schröder D.** 13, 2006, J. Am. Soc. Chem, Sv. 128, stránky 4208-4209.
- [6]. *Generation, stability, and reactivity of small, multiply charged ions in the gas phase.* **Schröder D., Schwarz H.** 37, 1999, J. Phys. Chem. A., Sv. 103, stránky 7385-7394.
- [7]. *Reactions of the dications $C_7H_6^{2+}$, $C_7H_7^{2+}$, and $C_7H_8^{2+}$ with methane: Predominance of doubly charged intermediates.* **Roithová J., Ricketts C. L., Schröder D.** 1-3, 2009, Int. J. Mass Spectrom., Sv. 280, stránky 32-37.
- [8]. *Bond-formation versus electron transfer: C-C-coupling reactions of hydrocarbon dications with benzene.* **Roithová J., Schröder D.** 6, 2006, Phys. Chem. Chem. Phys., Sv. 9, stránky 731-738.
- [9]. *Bimolecular reactions of molecular dications: reactivity paradigms and bond-forming processes.* **Roithová J., Schröder D.** 19, 2007, Phys. Chem. Chem. Phys., Sv. 9, stránky 2341-2349.
- [10]. *Growth of larger hydrocarbons in the ionosphere of Titan.* **Ricketts C. L., Schröder D., Alcaraz Ch., Roithová J.** 16, 2008, Chem. Eur. J., Sv. 14, stránky 4779-4783.
- [11]. Jet propulsion Laboratory. *California Institution of Technology.* [Online] NASA. <http://saturn.jpl.nasa.gov/science/index.cfm?SciencePageID=73>. [cit. 25.5.2011]
- [12]. Nasa.gov. [Online] NASA. http://www.nasa.gov/mission_pages/cassini/spacecraft/huygens.html. [cit. 25.5.2001]
- [13]. Česká Astronomická Společnost. [Online] <http://www.astro.cz/apod/ap060131.html>. [cit. 25.5.2011]
- [14]. *On the amount of heavy molecular ions in Titan's ionosphere.* **Wahlung J.E., Galand M., Muller-Wodarg I., Cui J., Yelle R.V., Cray F.J., Mandt K., Magee**

B., Waite J.H., Young D.T., Coates A.J., Garnier P., Agren K., Andre M. Aricson A.I., Cravens T.E., Vuitton V., Gurnett D.A., Kurth W.S. 14-15, 2009, Planet. Space. Sci., Sv. 57, stránky 1857-1865.

[15]. *Ionization processes in the atmosphere of Titan I.* **gronoff G., Lilensten J., Desorgher L., Flueckiger E.,** 2, Astrom. Astrophys., Sv. 506, stránky 955-964.

[16]. *Structure of Titan's ionosphere: Model comparisons with Cassini data.* **Robertson I.P., Cravens T.E., Waite J.H. Jr., Yelle R.V., Vuitton V., Coates A.J., Wahlund J.E., Ågren K., Mandt K., Magee B., Richard M.S., Fattig E.** 14-15, 2009, Planet. Space. Sci., Sv. 57, stránky 1834-1846.

[17]. *Superelectrophilic chemistry in the gas phase.* **J. Roithová.** [editor] Pure and Applied Chemistry. 2011, publikováno online. doi:10.1351/PAC-CON-10-10-17.

[18]. *General trends in dissociations of medium-sized hydrocarbon dications.* **Milko P., Schröder D., Schwarz H., Roithová J.** 1-3, 2008, Int. J. Mass. Spectrom., Sv. 277, stránky 107-112.

[19]. *On a possible growth mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbon dications: $C_7H_6^{2+} + C_2H_2$.* **Roithová J., Schröder D.** 10, 2007, Chem. Eur. J., Sv. 13, stránky 2893-2902.